



Verzerrte Fe-Pd-Schichten und deren magnetische Eigenschaften

Von der Fakultät Maschinenwesen

der

Technischen Universität Dresden

zur

Erlangung des akademischen Grades

Doktoringenieur (Dr.-Ing.)

angenommene Dissertation

Dipl.-Ing. Sandra Kauffmann-Weiß

geboren am 14.09.1984 in Beckendorf-Neindorf

Tag der Einreichung: 21.03.2014, Tag der Verteidigung: 03.07.2014

1. Gutachter: Prof. Ludwig Schultz, 2. Gutachter: Prof. Josef Fidler

Vorsitzender der Promotionskommission: Prof. Bernd Kieback

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Strukturelle Aspekte im Fe-Pd-System und in dünnen Schichten	5
2.1	Martensitische Umwandlung	5
2.1.1	Definition einer Basis – der Bain-Pfad	6
2.1.2	Metastabile Phasen in ungeordnetem Fe-Pd	9
2.2	Magnetischer Formgedächtniseffekt versus Magnetostriktion	12
2.3	Grenzflächeneinfluss in dünnen Schichten und Schichtwachstum	16
3	Schichtherstellung und Charakterisierung	21
3.1	Dünnschichtpräparation mittels Kathodenzerstäubung	21
3.2	Zusammensetzung und Morphologie	23
3.3	Strukturuntersuchungen	25
3.4	Magnetische Charakterisierung	27
4	Dünne kohärente Fe-Pd- und Fe-Pd-Cu-Schichten	33
4.1	Tetragonale Verzerrung entlang des Bain-Pfades	33
4.1.1	Kristallstruktur	33
4.1.2	Elektronenstruktur	40
4.2	Adaptive Nanozwillinge jenseits vom Bain-Pfad	46
4.3	Einfluss von Cu als drittes Element auf das Schichtwachstum	49
4.4	Dehnungsabhängige magnetische Eigenschaften	53
4.4.1	Intrinsische magnetische Eigenschaften	53
4.4.2	Extrinsische magnetische Eigenschaften	59
4.4.3	Bestimmung des magnetoelastischen Kopplungskoeffizienten	61
4.5	Zusammenfassung des gedehnten Schichtwachstums	65
5	Relaxationsprozesse von Fe-Pd-Schichten	69
5.1	Zwillingsbildung	69
5.1.1	Kristallographie der Zwillingsmodi	70
5.1.2	Simulation der Polfiguren	72
5.1.3	Verformungs- und Wachstumszwillinge des kfz-Typs	75
5.1.4	Verformungs- und Wachstumszwillinge des krz-Typs	77
5.1.5	Martensitische Umwandlungszwillinge	80
5.1.6	Adaptive Nanozwillinge	83

5.2	Variation der Abscheiderate	85
5.3	Variation der Zusammensetzung	89
5.4	Kritische Schichtdicke	92
5.4.1	Außerhalb des Bain-Pfades nahe krz	92
5.4.2	Innerhalb des Bain-Pfades nahe krz	93
5.4.3	Innerhalb des Bain-Pfades nahe kfz	94
5.4.4	Außerhalb des Bain-Pfades nahe kfz	98
5.5	Zusammenfassung zu Relaxationsprozessen und kritische Schichtdicken	101
6	Fe-Pd-Gradientenschichten auf Cu-Au-Gradientenschichten	105
6.1	Kombinatorisch hergestellte Fe-Pd-Schichten auf Silizium-Wafern	105
6.1.1	Zusammensetzungsgradient der Cu-Au-Zwischenschicht	107
6.1.2	Zusammensetzungsgradient der Fe-Pd-Funktionsschicht	112
6.2	Herstellung von freien Schichten	120
6.3	Zusammenfassung Cu-Au- und Fe-Pd-Gradientenschichten	124
7	Zusammenfassung und Ausblick	129
	Literaturverzeichnis	133
	Eigene Veröffentlichungen	145
	Eigene Patentanmeldungen	147
	Danksagung	149
	Erklärung	151
A	Anhang Phasendiagramme	153
B	Anhang Kapitel 4	155
C	Anhang Kapitel 5	157
D	Anhang Kapitel 6	161

Symbole

<i>Symbol</i>	<i>Einheit</i>	<i>Beschreibung</i>
a, b, c	m	Gitterparameter
$c/a _{\text{tfz}}$		Tetragonale Verzerrung einer tetragonal flächenzentrierten Einheitszelle
at. %	%	Atomprozent
u, v, w		Gittervektoren
h, k, l		Millersche Indizes
(hkl)		kristallografische Ebene
$\{hkl\}$		kristallografisch äquivalente Ebenen
d_{hkl}	m	Netzebenenabstand
K		Zwillingsebene
η		Scherrichtung
s		Scherung
M	MPa	Modul
		E ... Elastizitätsmodul
		G ... Schubmodul
τ	MPa	Scherspannung, Scherfestigkeit
		τ_M ... magnetisch erzeugbare Schubspannung
σ	MPa	Spannung
		σ_{ZG} ... mechanische Zwillingsspannung
		$\sigma_{ZG, \text{mag}}$... magnetische Zwillingsspannung
F	N	Kraft
ν		Querkontraktionszahl
d	m	Schichtdicke
m	kg	Masse
V	m ³	Volumen
f	%	Gitterfehlpassung zwischen Schicht und Substrat
ε	%	Dehnung
		ε_{ZW} ... Dehnung durch Zwillingsgrenzenbewegung

Fortsetzung auf nächster Seite.

<i>Symbol</i>	<i>Einheit</i>	<i>Beschreibung</i>
λ	%	Magnetostruktionskonstante λ_S ... Sättigungsmagnetostruktionskonstante λ_{uvw} ... Kristallmagnetostruktionskonstante
b	MPa	Magnetoelastischer Kopplungskoeffizient b_S ... Sättigungs-Kopplungskoeffizient $b^{y,2}$... Gesamt-Kopplungskoeffizient
H	A/m	magnetische Feldstärke H_S ... Sättigungsfeld H_C ... Koerzitivfeld H_A ... Anisotropiefeld
μ_0	N/A ²	magnetische Feldkonstante $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ N/A}^2$
M	A/m	Magnetisierung
J	T	magnetische Polarisierung J_S ... Sättigungspolarisation K_R ... Remanente Polarisierung
K	J/m ³	magnetische Anisotropiekonstante K_1 ... Kristallanisotropiekonstante K_U ... Uniaxiale Anisotropiekonstante
T	K	absolute Temperatur
ϑ	°C	Temperatur $A_{s,f}$... Austenitstart-, Austenitendtemperatur $M_{s,f}$... Martensitstart-, Martensitendtemperatur T_C ... Curie-Temperatur
W	J	Arbeit
θ, Φ, Ψ	°	Winkel
E	J	Energie E_{kin} ... kinetische Energie E_B ... Bindungsenergie E_{WW} ... Wechselwirkungsenergie E_V ... Umwandlungsenergie
G	J	Freie Enthalpie, Gibbs-Energie
γ_{ZG}	J	Zwillingsgrenzenenergie
p	Pa	Druck
λ	m	Wellenlänge

1 Einleitung

Im Fe-Pd-System gibt es eine Vielzahl von physikalischen Eigenschaften, die diesen Funktionswerkstoff für unterschiedliche Anwendungen, von der magnetischen Datenspeicherung über Aktorik bis zur Sensorik, interessant machen. Von großer Bedeutung für die Einstellung der Eigenschaften ist der Ordnungsgrad der Fe-Pd-Struktur. Schichten mit $L1_0$ geordneten Fe-Pd-Strukturen sind wegen der senkrechten magnetischen Anisotropie für die magnetische Datenspeicherung mit hoher Speicherdichte interessant.¹ Durch den Invar-Effekt zeigt Fe-Pd in einem bestimmten Temperaturbereich einen sehr geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten,² eine Eigenschaft, die z. B. in Präzisionsuhren von Bedeutung ist. In ungeordneten Strukturen erfolgt bei einer Zusammensetzung von $Fe_{70}Pd_{30}$ eine martensitische Phasenumwandlung von der kubisch flächenzentrierten Hochtemperaturphase, dem Austenit, in die tetragonal flächenzentrierte Tieftemperaturphase, den Martensit.³ Die Umwandlungstemperatur wird durch Variation der Zusammensetzung verändert. Die martensitische Umwandlung ermöglicht in ungeordneten Fe-Pd-Strukturen den thermischen⁴ und magnetischen Formgedächtniseffekt,^{5,6} der in Aktoren genutzt werden kann. Der inverse magnetische Formgedächtniseffekt kann für hochempfindliche Dehnungsmessungen verwendet werden.⁷ Zusätzlich zum Formgedächtniseffekt zeigt Fe-Pd auch konventionelle Magnetostriktion.⁸ Eine Miniaturisierung ermöglicht Anwendungen in mikro- und nanoelektromechanischen Systemen.

Die meisten Effekte bzw. die besten Eigenschaften wurden bisher an einkristallinen Proben beobachtet. Die Herstellung von Einkristallen ist jedoch aufwendig und teuer. Der Einsatz von Folien und Schichten in Mikrosystemen erschließt darüber hinaus ein weiteres Anwendungsfeld. In dieser Arbeit werden dünne Schichten als Modellsystem verwendet, um das Eigenschaftsspektrum der Einkristalle nachzubilden und besser zu verstehen. Schichten und Folien können auf zwei verschiedene Weisen hergestellt werden. Bei der Abwärtsstrukturierung (top-down-approach) werden Einkristalle in dünne Scheiben geschnitten und anschließend mechanisch und/oder chemo-mechanisch- bzw. elektropoliert.⁹ Aufgrund des hohen Materialverlustes ist diese Methode jedoch nicht kosteneffizient. Eine andere Möglichkeit ist das Abscheiden von Schichten auf geeigneten Substraten (bottom-up-approach). Dieses Verfahren ist schneller und

die Materialverluste sind geringer. Im Rahmen dieser Arbeit werden epitaktische Schichten hergestellt und charakterisiert, da deren Struktur denen von Einkristallen am nächsten kommt. Die Verwendung von verschiedenen Zwischenschichten als Opferschichten ermöglicht die Herstellung von freien Schichten. Die abgelösten Schichten haben den Vorteil gegenüber z. B. konventionellen elektromagnetischen Aktoren, dass sie als planare Strukturen eingesetzt werden können.¹⁰

In der vorliegenden Arbeit stehen die Eigenschaften ungeordneter Fe-Pd-Schichten im Vordergrund. Die ungeordnete Struktur kann durch Schichtabscheidung bei Raumtemperatur eingefroren werden. Damit können metastabile Strukturen, wie in ungeordneten Fe₇₀Pd₃₀-Massivproben, hergestellt und Entmischung verhindert werden. Am häufigsten werden diese Strukturen mit der physikalischen Gasphasenabscheidung hergestellt. Andere Möglichkeiten der Herstellung von Schichten, Folien und auch Nanodrähten sind das Abschrecken aus der Schmelze (splat quenching) und die elektrochemische Abscheidung.^{11–14} Die Abscheidung auf ungeheizten, amorphen Substraten führt zu polykristallinen Proben und eine nachträgliche Wärmebehandlung ist notwendig.^{15–17} Polykristalline Schichten bestehen jedoch aus vielen zufällig orientierten Körnern. Richtungsabhängige magnetische Eigenschaften, wie die magnetokristalline Anisotropie, können daher nicht effizient genutzt werden. Kohärentes Wachstum dünner Schichten kann durch gepulste Laserabscheidung, Bedampfung oder Magnetronabscheidung realisiert werden.^{18–21} Diese Schichten haben den Vorteil, dass die mechanischen wie auch magnetischen Eigenschaften richtungsabhängig bestimmt werden konnten.

Ziel dieser Arbeit ist es, die magnetischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Struktur zu bestimmen und die gewünschte Kombination aus beiden auf dickere Schichten zu übertragen. In Kapitel 2 werden die strukturellen Aspekte im Fe-Pd-System und die Besonderheiten des Wachstums dünner Schichten grundlegend betrachtet. Die Schichtherstellung in dieser Arbeit erfolgte mittels Kathodenzerstäubung. Mit dieser Methode können Schichten mit homogener Zusammensetzung und Schichtdicke hergestellt werden. In Kapitel 3 werden die Schichtherstellung und die verschiedenen Charakterisierungsmethoden kurz vorgestellt. Kapitel 4 befasst sich mit dünnen, epitaktischen Fe₇₀Pd₃₀- und Fe₇₀Pd_{30–x}Cu_x-Schichten auf verschiedenen Zwischenschichten mit unterschiedlichen Gitterparametern. Im Gegensatz zu Massivproben ist in dünnen Schichten der Einfluss der Grenzfläche von entscheidender Bedeutung. Hier wird sowohl der Einfluss einer zusätzlichen Zwischenschicht als auch die Zugabe eines dritten Elementes auf Kristall- und Elektronenstruktur sowie auf die magnetischen Eigenschaften untersucht. Dabei werden die experimentell ermittelten Werte mit theoretischen Rechnungen verglichen. Eine Vielzahl der Prozessparameter kann zusätzlich die Struktur beeinflussen. Die Auswahl von Prozessparametern steht

neben den Untersuchungen zur kritischen Schichtdicke, oberhalb derer Gitterrelaxation auftritt, sowie den Relaxationsmechanismen in Kapitel 5 im Vordergrund. Fe-Pd zeigt bei der Relaxation verschiedene Arten von Zwillingen. Da das Substrat als absolutes Referenzsystem dient, kann man mit Polfiguren Angaben zu Struktur und Orientierungsbeziehung machen. Diese werden anschließend mit Simulationen zu verschiedenen Zwillingsarten verglichen. In Kapitel 6 wird eine Methode vorgestellt, die eine systematische Variation von Struktur und Zusammensetzung für eine praxisnahe Anwendung erlaubt. Bei dieser Methode wird die kombinatorische Schichtherstellung verwendet, bei der sogenannte Materialbibliotheken hergestellt werden. Diese Bibliotheken sind Gradientenschichten, bestehend aus zwei oder mehr Elementen. In diesem Kapitel wird eine epitaktische Cu-Au-Bibliothek vorgestellt, um die magnetischen Eigenschaften einer Fe-Pd-Bibliothek entlang des sogenannten Bain-Pfades über einen weiten Bereich systematisch zu untersuchen und einzustellen. Da Cu-Au gleichzeitig auch als Opferschicht verwendet werden kann, können durch selektives Ätzen freie Schichten hergestellt werden. Es werden erste Ergebnisse zum Einfluss des Ablösens auf Morphologie und Struktur/Textur vorgestellt.

2 Strukturelle Aspekte im Fe-Pd-System und in dünnen Schichten

Dieses Kapitel fasst die grundlegenden Aspekte für das Fe-Pd-System und den Grenzflächeneinfluss in Schichten kurz zusammen und führt die wichtigsten Begriffe ein: Magnetostriktion,⁸ Invar-Effekt² und magnetischer Formgedächtniseffekt.^{5,6} Im vorliegenden Kapitel werden diese Effekte in Zusammenhang mit der martensitischen Phasenumwandlung erläutert. Im letzten Abschnitt werden die Besonderheiten des Schichtwachstums kurz vorgestellt.

2.1 Martensitische Umwandlung

Die martensitische Phasenumwandlung ist eine diffusionslose, strukturelle Umwandlung einer Hochtemperaturphase (Austenit) in eine Tieftemperaturphase (Martensit) mit geringerer Symmetrie. Nach der Umwandlung existiert eine eindeutige Beziehung zwischen den Gittern der Ausgangsphase und der martensitischen Phase. Die äußere Form ist während der Umwandlung fest vorgegeben. Um eine kompatible Phasengrenzfläche bilden zu können, erfolgt entweder Gleitung von Versetzungen oder Verzwillingung. Geht man von einem kubischen Austenit als Hochtemperaturphase aus, ergeben sich bei einer Umwandlung in einen tetragonalen Martensit drei verschiedene Möglichkeiten (Varianten) für die Anordnung der Elementarzellen (Abb. 2.1a). Wird nur ein Martensitvariant gebildet, führt dies zu hohen elastischen Spannungen an der Austenit-Martensit-Grenzfläche. Mit der Bildung unterschiedlicher Orientierungen können die Spannungen abgebaut werden. Die Grenzflächen zwischen den Varianten sind Grenzflächen (Zwillingsgrenzen) mit niedrigerer Energie.

Die Umwandlung von Austenit zu Martensit ist ein Phasenübergang erster Ordnung und erfolgt durch Keimbildung und Wachstum der Phasengrenzfläche, wobei die Grenzfläche viel Energie kostet. Die Umwandlung tritt auf, wenn die Differenz der gesamten freien Enthalpie

von Austenit und Martensit $\Delta G^{A \rightarrow M}|_{M_S}$ größer ist, als die aufzuwendende Energie zur elastischen Verzerrung des Gitters $\Delta G_{\text{elastisch}}$ und zur Bildung einer Grenzfläche $\Delta G_{\text{Grenzfläche}}$.²²

$$\Delta G = \Delta G_{\text{chemisch}} + \Delta G_{\text{nicht chemisch}} \quad (2.1)$$

$$= \Delta G^{A \rightarrow M} + (\Delta G_{\text{Grenzfläche}} + \Delta G_{\text{elastisch}}) \quad (2.2)$$

Da die nicht-chemischen Beiträge eine ähnliche Größenordnung haben wie die chemischen Beiträge, ist für eine Umwandlung eine gewisse Unterkühlung bzw. Überhitzung ΔT notwendig.²² Dies ist in Abb. 2.1 verdeutlicht. Aus dem gleichen Grund sind die Start- und die Endtemperatur einer Umwandlung nicht gleich und werden vom Term der elastischen Verzerrung beeinflusst.

Da die martensitische Umwandlung eine diffusionslose Umwandlung ist und über Scherung stattfindet, gibt es eine Wechselwirkung mit externen Kräften. Die freie Enthalpie kann durch externe Felder, z. B. Magnetfelder oder mechanische Spannungen, erhöht oder verringert werden. So können die Umwandlungstemperaturen verschoben werden.²²

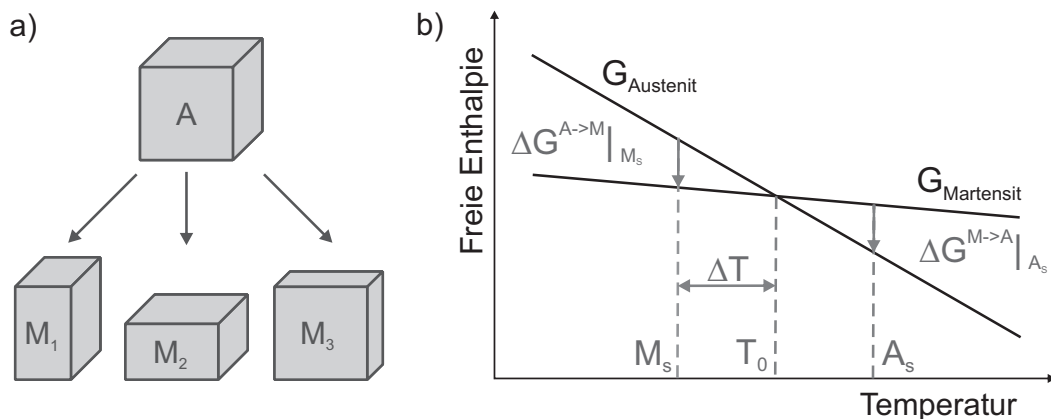


Abbildung 2.1: a) Schematische Darstellung einer Umwandlung von kubischem Austenit (A) zu tetragonalem Martensit (M). Es gibt drei Möglichkeiten die Martensitvarianten M_i auszurichten. b) Schematische Temperaturabhängigkeit der freien Enthalpie G für die austenitische und die martensitische Phase. Die Martensitumwandlung beginnt, wenn die Unterkühlung ΔT groß ist und $\Delta G^{A \rightarrow M}|_{M_S} > 0$, wobei M_S die Martensit- und A_S die Austenitstarttemperatur ist.

2.1.1 Definition einer Basis – der Bain-Pfad

Ein Formalismus um die Beziehung zwischen Austenit und Martensit bei der Umwandlung zu beschreiben, ist der Bain-Pfad.²³ Mit Hilfe des Modells von Bain kann für verschiedene Legierungen der Übergang von einer Ausgangsstruktur in eine martensitische Struktur durch Kombi-

nation von Dehnung und Stauchung entlang bestimmter Richtungen dargestellt werden.²² Das bekannteste Beispiel für eine Anwendung des Modells ist die diffusionslose Umwandlung bei Stahl von kubisch flächenzentriert (*kfz*) in tetragonal raumzentriert (*trz*). Dabei ist zu beachten, dass der Bain-Pfad nicht die Umwandlung, sondern nur die verschiedenen Strukturen, *kfz* und *trz*, beschreibt. Der Bain-Pfad ermöglicht keine Ausbildung einer Habitebene, die den Austenit mit dem Martensit bei einer martensitischen Umwandlung verbindet. In dieser Arbeit wird das Konzept von Bain verwendet, um die verschiedenen Strukturen in Fe-Pd auf einer einheitlichen Basis beschreiben und einfacher vergleichen zu können.

Im vorliegenden Fall wird die Umwandlung von einer *kfz*-Struktur in eine *trz*-Struktur bei konstantem Volumen beschrieben. Wenn der Gitterparameter des Austenits a_0 beträgt und die des *trz*-Martensits a_m und c_m , kann die Gitterverzerrung als Matrix beschrieben werden als:

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} \sqrt{2}a_m/a_0 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2}a_m/a_0 & 0 \\ 0 & 0 & c_m/a_0 \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

Zusätzlich muss noch eine Koordinatentransformation (Drehung) zugelassen werden:

$$\mathbf{B} = \mathbf{R}\bar{\mathbf{B}}\mathbf{R}^T \quad (2.4)$$

wobei \mathbf{R} die Rotationsmatrix ist, \mathbf{R}^T die transponierte Rotationsmatrix und $\bar{\mathbf{B}}$ die Gitterverzerrung bezogen auf das *kfz*-Koordinatensystem. Da die martensitische Umwandlung diffusionslos ist, gibt es eine eins-zu-eins Korrelation von Richtungen und Ebenen zwischen dem *kfz*-Austenit und dem *trz*-Martensit. In Abb. 2.2a ist eine unverzerrte *kfz*-Einheitszelle des Austenits (dunkelgraue Atome, $c/a|_{kfz} = 1,0$) dargestellt. Nach Bain ist das Koordinatensystem der *trz*-Einheitszelle (hellgrau, $c/a|_{trz} = 1,41$) um 45° gegenüber dem Koordinatensystem der *kfz*-Einheitszelle verdreht. Es ist zu sehen, dass die $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0]_{kfz}$ und $[\frac{1}{2} -\frac{1}{2} 0]_{kfz}$ -Richtungen des Austenits den $[100]_{trz}$ und $[010]_{trz}$ -Richtungen des Martensits entsprechen.

Die Atome der verschiedenen Gitter können vom *kfz*- in das *trz*-Koordinatensystem transformiert werden. Bei einer anschließenden Umwandlung einer *trz*-Struktur in eine kubisch raumzentrierte *krz*-Struktur ändert sich das Gitter durch Stauchung (Abb. 2.2b). Das Koordinatensystem bleibt das Gleiche und die Millerschen Indizes sind unter dieser Umwandlung invariant. Damit bleibt die oben genannte Gleichung zur Koordinatentransformation gültig. Beliebige Ebenen des Austenits (hkl) können in entsprechende Ebenen des Martensits (HKL) umgerechnet werden:

$$\begin{pmatrix} H \\ K \\ L \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/2 & -1/2 & 0 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} \quad (2.5)$$

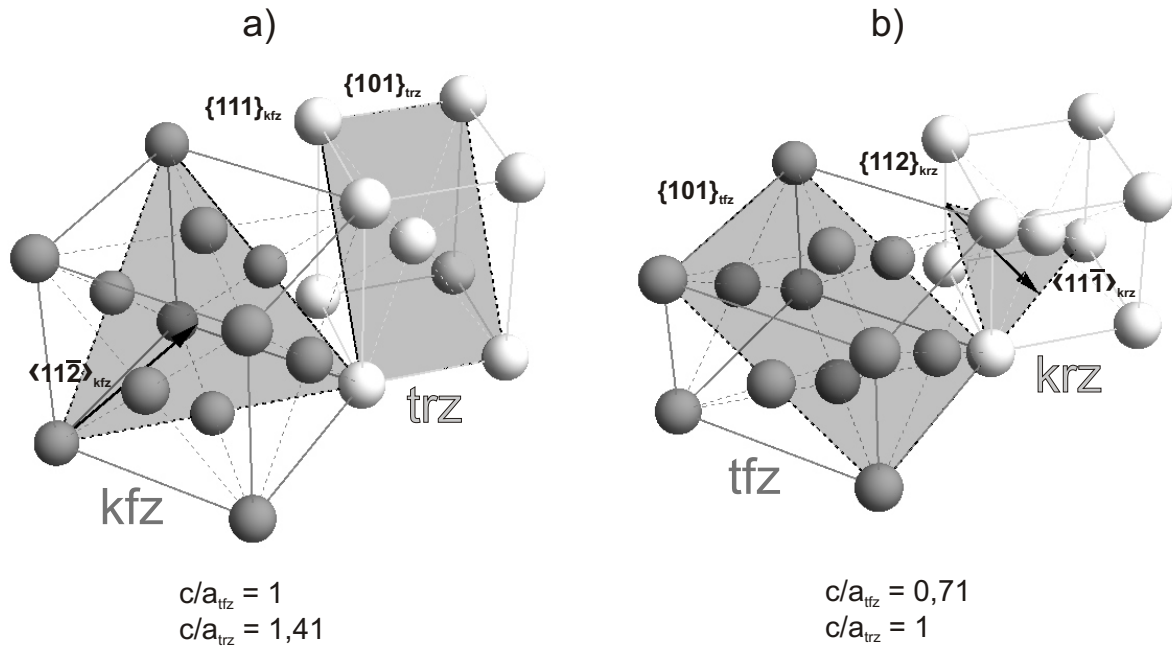


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der *kfz-trz*-Gitter entsprechend dem Konzept von Bain.²³ Das Koordinatensystem der *trz*-Einheitszelle (hellgrau, $c/a|_{\text{trz}} = 1,41$) ist um 45° gegenüber dem Koordinatensystem der *kfz*-Einheitszelle (dunkelgraue Atome, $c/a|_{\text{kfz}} = 1,0$) verdreht. Mit diesem Konzept kann auch eine *krz*-Struktur ($c/a|_{\text{trz}} = 1$) in der *tfz*-Einheitszelle dargestellt werden (b). Gleiche Ebenen, wie z. B. die $\{111\}_{\text{tfz}}$ und die $\{101\}_{\text{trz}}$ in (a) oder die $\{112\}_{\text{krz}}$ und die $\{101\}_{\text{tfz}}$ in (b), sind farbig hervorgehoben.

Es ergeben sich Analogien, wie sie in Tab. 2.1 für einige Netzebenen beispielhaft dargestellt sind. Beim Vergleich der Gitter ist zu beachten, dass es immer eine ausgezeichnete Richtung gibt, hier die *c*-Achse mit $[001]_{\text{kfz}} = [001]_{\text{trz}}$.

Tabelle 2.1: Vergleich von einigen Netzebenen für Austenit und ein *trz*-Martensit entsprechend des Bain-Modells.

$(111)_{\text{kfz}}$	$(1\bar{1}1)_{\text{kfz}}$	$(101)_{\text{kfz}}$	$(3\bar{1}1)_{\text{kfz}}$
$(011)_{\text{trz}}$	$(101)_{\text{trz}}$	$(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 1)_{\text{trz}}$	$(211)_{\text{trz}}$

Da die *trz*-Struktur durch Stauchung in eine *krz*-Struktur ($c/a|_{\text{trz}} = 1$) überführt werden kann, ergibt sich die Möglichkeit, die verschiedenen Strukturen mittels der Verzerrung – dem c/a -

Verhältnis – zu beschreiben. Die krz -Struktur kann auch mittels dem c/a -Verhältnis bezogen auf das kfz -Gitter beschrieben werden. Dieses Gitter ist dann nicht mehr kubisch sondern tetragonal verzerrt. Um diesem Zustand gerecht zu werden, wird die Struktur als tetragonal flächenzentriert (tfz) bezeichnet. Diese Bezeichnung ist phänomenologisch begründet, da sich diese Struktur aus dem kubischen Austenit bildet und somit die Symmetrieverringerung anschaulicher wiedergibt. Es gibt jedoch kein Bravais-Gitter, das eine tfz -Struktur beschreibt. Mit einer kontinuierlichen Verzerrung dieses Gitters von $c/a|_{tfz} = 1,0$ für kfz bis $c/a|_{tfz} = 0,71$ für die krz -Struktur können so alle Strukturen mit einem Parameter beschrieben werden. Statt die tfz -Struktur als Basis zu verwenden, kann die tetragonale Verzerrung auch auf die trz -Struktur bezogen werden. Das $c/a|_{trz}$ -Verhältnis beträgt für die krz -Struktur 1,0 und für die kfz -Struktur ist $c/a|_{trz} = 1,41$. Beide Bezugssysteme können ineinander mit $\sqrt{2} \cdot c/a|_{tfz} = c/a|_{trz}$ umgerechnet werden. In dieser Arbeit werden alle Strukturen über das $c/a|_{tfz}$ -Verhältnis beschrieben.

In Massivproben werden nur diskrete $c/a|_{tfz}$ -Verhältnisse zwischen 0,71 und 1,0 beobachtet. Die Grenzwerte repräsentieren jeweils die krz - und die kfz -Struktur. In der vorliegenden Arbeit werden diese Strukturen als die Grenzen des Bain-Pfades definiert und im weiteren Verlauf verwendet, um die Strukturen in den Fe-Pd-Schichten klarer zuzuordnen.

2.1.2 Metastabile Phasen in ungeordnetem Fe-Pd

In diesem Abschnitt wird ein Überblick über die verschiedenen Phasen im Fe-Pd-System während einer martensitischen Phasenumwandlung gegeben. Das Gleichgewichtsphasendiagramm von Fe-Pd (siehe Anhang A) verdeutlicht, dass unterhalb der Schmelztemperatur die chemisch ungeordnete kfz -Struktur, der Austenit, für alle Zusammensetzungen stabil ist. Je nach Zusammensetzung erstreckt sich dieses Gebiet bis zu Temperaturen deutlich unterhalb von 800 °C. In dem für diese Arbeit relevanten Konzentrationsbereich um Fe₇₀Pd₃₀ entmischt die ungeordnete kfz -Struktur unter 770 °C in zwei Phasen: eine eisenreiche krz -Fe(Pd)-Phase und eine verarmte kfz -(Fe-Pd)-Phase. Unterhalb von 600 °C besteht das Zweiphasengebiet aus der eisenreichen krz -Fe(Pd)-Phase und der Fe₅₀Pd₅₀-Phase mit der geordneten L1₀-Struktur.

Um die Diffusionsprozesse während des Abkühlens und damit eine Entmischung zu verhindern, sind hohe Abkühlraten erforderlich. Die Phasen, die sich beim Abschrecken (z. B. in Wasser) von Fe-Pd-Massivproben ausbilden, sind metastabil und in Abb. 2.3 für Pd-Gehalte von 23 bis 33 at.% dargestellt. Sogenannte metastabile Phasendiagramme des Fe-Pd-Systems wurden unter anderen von Oshima,²⁴ Sugiyama u. a.²⁵ und später von Cui u. a.²⁶ untersucht.

Je nach Zusammensetzung werden verschiedene Strukturen bei Raumtemperatur beobachtet. Bei Pd-Gehalten kleiner 26 at.% bildet sich die krz -Struktur, mit steigendem Pd-Gehalt die

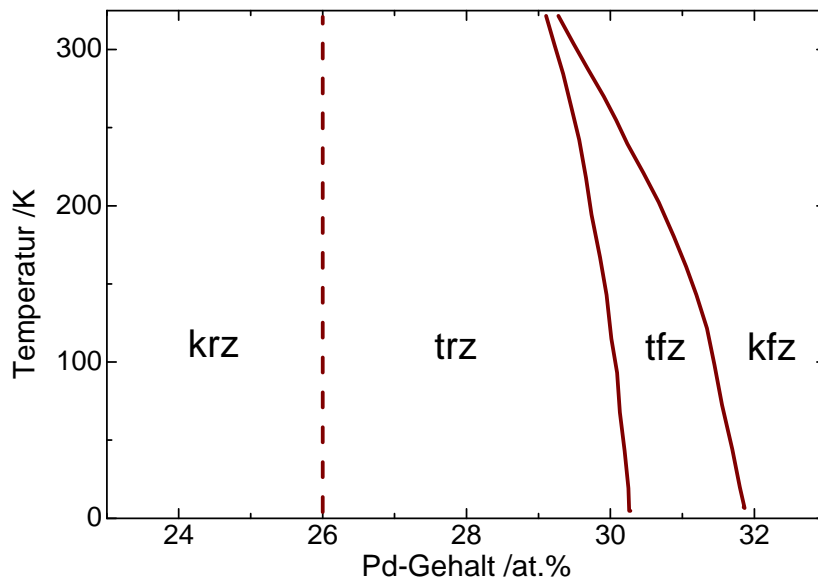


Abbildung 2.3: Metastabiles Fe-Pd-Phasendiagramm für den Zusammensetzungsbereich von 23 bis 33 at.-%Pd aus Messungen an Fe-Pd-Einkristallen. Adaptiert von Sugiyama u. a..²⁵

trz- und die *tfz*-Struktur. Für Pd-Gehalte über 30 at.-% wird die *kfz*-Struktur identifiziert. Für eine Zusammensetzung im Bereich $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ findet bei Temperaturen nahe Raumtemperatur eine martensitische Umwandlung in den *tfz*-Martensit statt und bei tieferen Temperaturen eine intermartensitische Umwandlung in den *trz*-Martensit. Der intermartensitische Übergang wird in der Literatur als irreversibel beschrieben.^{24,25} Ein Vergleich mit Phasendiagrammen z. B. von Matsui u. a.³ zeigt, dass die Phasengrenzen variieren. Matsui u. a. bemerkten, dass neben der Zusammensetzung auch die Abkühlgeschwindigkeit die Phasenbildung stark beeinflusst. Die verschiedenen metastabilen Strukturen können mit Hilfe des Bain-Pfades beschrieben werden, wobei in Massivproben oft nur ein Ausschnitt des gesamten Bain-Pfades abgedeckt wird.

Obwohl die martensitische Umwandlung ein Phasenübergang erster Ordnung ist, fanden sowohl Matsui u. a.³ als auch Kakeshita u. a.,²⁷ dass sich für Fe-Pd das $c/a|_{\text{tfz}}$ -Verhältnis kontinuierlich ändert. Daher wird die *kfz*-*tfz*-Umwandlung oft als schwache Umwandlung erster Ordnung bzw. nahe zweiter Ordnung beschrieben. Bei der Umwandlung aus dem Austenit wird bis zu einer tetragonalen Verzerrung von $c/a|_{\text{tfz}} = 0,916$ vom *tfz*-Martensit gesprochen. Sie ist mit der Bildung eines fein verzwilligten Gefüges mit parallelen $\{011\}_{\text{tfz}}$ -Zwillingsgrenzen verbunden (Abb. 2.4a)^{24,26} – bis der Kristall komplett mit $\{011\}_{\text{tfz}}$ -Zwillingsgrenzen durchzogen ist.²⁴ Bei einer weiteren Verzerrung des Gitters ($c/a|_{\text{tfz}} < 0,916$) vergrößern sich die internen Spannungen, da sich das Gefüge nicht mehr anpassen kann und keine weiteren Zwillingsgrenzen eingebaut werden können. Erst bei größerer Unterkühlung erfolgt eine nicht thermoelastische,

intermartensitische Umwandlung zur $tr\bar{z}$ -Struktur. Sie ist mit einer Änderung des Gefüges zu groben, Speerspitzen-ähnlichen Formen mit $\{112\}_{tr\bar{z}}$ -Zwillingsgrenzen verbunden (Abb. 2.4b).

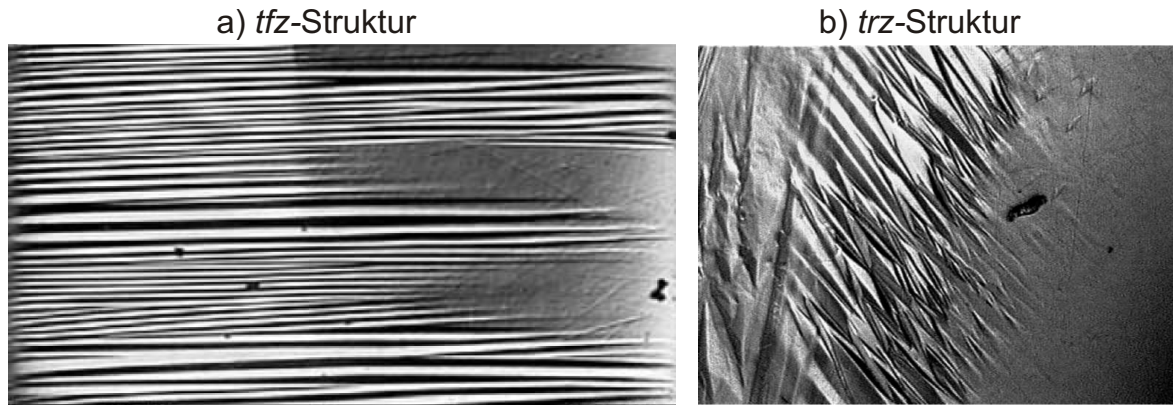


Abbildung 2.4: Beispiele für Verzwillingung in der a) tfz - und b) $tr\bar{z}$ -Struktur. Entnommen aus Cui u. a..²⁶ Die Bildbreite beträgt 2 mm.

Die martensitische kfz - tfz -Umwandlung geht auf eine strukturelle Instabilität zurück, die durch Messungen der anisotropen elastischen Eigenschaften^{8,28–30} und durch Phononenmessungen³¹ bestätigt wurden. Die elastische Konstante $C' = (C_{11} - C_{12})/2$ nimmt mit sinkender Temperatur kontinuierlich ab und erreicht nahe der Martensitstarttemperatur Werte nahe Null. Diese strukturelle Instabilität für $Fe_{70}Pd_{30}$ verringert den Widerstand gegenüber Scherung für $\{110\}_{kfz}$ -Ebenen in $\langle 1\bar{1}0 \rangle_{kfz}$ -Richtungen.³² Die elastischen Eigenschaften entsprechen bestimmten Phononenzweigen (Gitterschwingungen), z. B. stimmt C' mit dem TA_1 -Phononenzweig überein. Vor allem bei Invar-Legierungen gibt es weiche Schwingungsmoden, bei denen mit geringer Energie große Amplituden erreicht werden können. Bei einer martensitischen Umwandlung ist der Beitrag der Aufweichung auf die elastischen Konstanten sehr groß und weist die gleiche Temperaturabhängigkeit auf wie die Magnetisierung mit $M \sim T^2$. Die anderen Zweige weisen nur geringe Änderungen auf.³¹ Die Temperaturabhängigkeit von $C' = (C_{11} - C_{12})/2$ zeigt, dass die weichen Moden in der Nähe der martensitischen kfz - tfz -Umwandlung auftreten.^{31,33}

Als mikroskopische Ursache für die strukturelle Instabilität wird der Band-Jahn-Teller-Effekt angenommen.^{34,35} Dieser Effekt beschreibt eine energetisch günstigere Umverteilung entarteter $3d$ -Elektronen. Besetzte Orbitale werden energetisch abgesenkt und unbesetzte Orbitale angehoben. Durch diese Aufspaltung wird die Entartung aufgehoben, was wiederum zu einem Energiegewinn führt. Dies kann durch eine Verringerung der Kristallsymmetrie z. B. durch Streckung oder Stauchung einer kubischen Struktur erfolgen. Da die Energiedifferenzen zwischen den ver-

schiedenen Strukturen für Fe-Pd sehr gering sind,³⁶ kann der Energiegewinn durch eine Orbital-Aufspaltung die Größe der freien Enthalpie stark beeinflussen.

Der Zusammensetzungsbereich um Fe₇₀Pd₃₀ wurde zunächst aufgrund des Invar-Effektes untersucht.³⁷ Beim Invar-Effekt wird für ungeordnete *kfz*-Legierungen (u. a. Fe-Ni, Fe-Pt und Fe-Mn) in einem gewissen Temperaturbereich ein sehr geringer, teilweise sogar negativer thermischer Ausdehnungskoeffizient beobachtet.³⁸ Der Effekt entsteht durch die Überlagerung der normalen, thermischen Ausdehnung und der negativen Volumenmagnetostriktion.^{39,40} Häufig wird eine Konkurrenz zweier magnetischer Zustände mit verschiedenem Volumen angenommen, die der thermischen Ausdehnung entgegenwirken. Ab-initio Rechnungen zur magnetischen und thermodynamischen Volumenabhängigkeit als Ergebnis nicht-kollinearer Spinkonfigurationen zeigen, dass die Spins auch ungeordnet vorliegen können und dennoch einen Beitrag zur Nettomagnetisierung besitzen.⁴⁰

2.2 Magnetischer Formgedächtniseffekt versus Magnetostriktion

Die martensitische Umwandlung im ungeordneten Fe-Pd führt zur Verringerung der Kristallsymmetrie, verbunden mit einer Änderung der magnetischen Eigenschaften, z. B. der magnetokristallinen Anisotropie, mit der Folge, dass sich unter Anlegen eines äußeren Magnetfeldes die äußere Abmessung der Probe ändert. In diesem Abschnitt werden zwei Ursachen der Formänderung diskutiert

Bei einer Umwandlung von einem kubischen Austenit in einen tetragonalen Martensit ergeben sich drei verschiedene Möglichkeiten für die Anordnung der Elementarzelle (siehe Abb. 2.1). Wird die martensitische Umwandlung durch eine Temperaturänderung ohne äußere Kräfte hervorgerufen, sind die drei Varianten aufgrund der gleichen Freien Energie gleichberechtigt. Durch Anlegen eines äußeren Feldes (z. B. mechanische Spannung oder Magnetfeld) sind bestimmte Varianten energetisch bevorzugt. Diese Varianten treten dann bevorzugt auf und führen zu einer Verringerung der freien Energie des Systems. Wird nun an einer ferromagnetischen Probe im Martensit ein äußeres Magnetfeld H angelegt, ergeben sich zwei mögliche Mechanismen zur Änderung der äußeren Form: Magnetostriktion und magnetischer Formgedächtniseffekt.^{26,41}

(1) Beim ersten Mechanismus führt das Magnetfeld zu einer Rotation der spontanen Magnetisierung M bezogen auf die Kristallstruktur. Dieses Verhalten wird als Magnetostriktion bezeichnet. Der bekannteste Typ ist die Joule-Magnetostriktion. Physikalischer Ursprung der Magnetostriktion ist die Kopplung zwischen den magnetischen Spinmomenten und den magnetischen

Bahnmomenten (Spin-Bahn-Kopplung)^{42,43} und damit der Gleiche wie der für die magnetokristalline Anisotropie.^{42,44} Die Spin-Bahn-Kopplung verursacht eine hohe magnetokristalline Anisotropie, die jedoch für die Magnetostriktion hinderlich ist. Beim bekanntesten magnetostriktiven Material, dem Terfenol-D, kompensieren sich die unterschiedlichen magnetischen Anisotropien und führen zu einem hohem Koerzitivfeld. Dadurch sinkt die effektive magnetische Anisotropie. Bei einer Längenänderung durch Magnetostriktion führt eine niedrige magnetische Anisotropie dazu, dass nur eine geringe Energie für die Rotation der Magnetisierung notwendig ist (Abb. 2.5a). Daher zeigen Materialien mit einer geringen magnetischen Anisotropie eher Magnetostriktion.

Eventuell im Material vorhandene Variantengrenzen bleiben dagegen unverändert und werden nicht bewegt. Maximale relative Längenänderungen liegen i. A. bei 0,24 % (Seltenen-Erd-Verbindungen⁴⁵). Bei Einkristallen spiegeln die magnetostriktiven Eigenschaften die Kristallsymmetrie wieder, d. h. die Längenänderung ist abhängig von der Messrichtung und der kristallographischen Richtung der Magnetisierung. In kubischen Materialien wird die Längenänderung durch die Sättigungsmagnetostriktion λ_s als Funktion von zwei Magnetostriktionskonstanten (λ_{100} und λ_{111}) beschrieben.

Schichtsysteme reagieren aufgrund ihrer Bindung an das Substrat nicht mit einer Längenänderung sondern mit einer Durchbiegung. Um diesen Effekt zu vergrößern und untersuchen zu können, sind Einkristall-ähnliche Schichten notwendig. Meistens erfolgt die Messung mittels eines Biegebalkens, wobei das Magnetfeld entweder parallel zur Längsachse des Balkens oder senkrecht dazu angelegt wird. Die Differenz der entstandenen Biegeänderungen ergibt die Sättigungsmagnetostriktion λ_s . Für die Berechnungen müssen jedoch die richtungsabhängigen elastischen Konstanten von Schicht und Substrat bekannt sein. Das berechnete λ_s wird oft verwendet um die Dehnungen mit Massivproben zu vergleichen. Tatsächlich sind die Dehnungen in den Schichtsystemen stark verringert und Spannungen entstehen. Um dieser Tatsache gerecht zu werden, wird stattdessen der magnetoelastische Kopplungskoeffizient b angegeben (bzw. der entsprechende Wert in Sättigung b_s). In diesen fließt lediglich der Schubmodul des Substrats ein.^{46–48} Beide Größen können mit den elastischen Konstanten ineinander umgerechnet werden. Zusätzlich wird oft der magnetoelastische Gesamt-Kopplungskoeffizient $b^{y,2} = 3/2 \cdot b_s$ angegeben. Der Faktor $3/2$ basiert auf dem Unterschied zwischen dem ideal entmagnetisierten Zustand (b_s) und der Gesamtspannung ($b^{y,2}$), die entsteht, wenn das Magnetfeld um 90° in der Schichtebene gedreht wird. Letzteres wird zur Messung verwendet, da so eindeutig magnetische Domänenzustände eingestellt werden können. Diese Überlegung bezieht die Kristallsymmetrie mit ein.

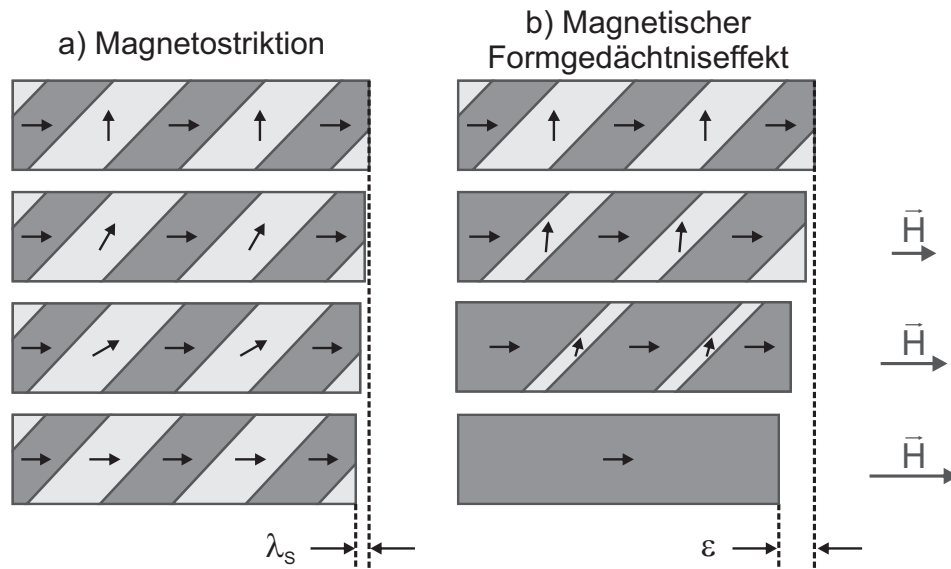


Abbildung 2.5: Schematischer Vergleich der Mechanismen für die Magnetostriktion (a) und den Ferromagnetischen Formgedächtniseffekt (b) mit wachsendem Magnetfeld. Die Pfeile repräsentieren die leichte Magnetisierungsrichtung. Bei der Magnetostriktion dreht sich die Magnetisierung in die Feldrichtung. Beim magnetischen Formgedächtniseffekt resultiert die größere Längenänderung auf der Umorientierung von Varianten durch Zwillingsgrenzbewegung.^{26,41}

(2) Beim zweiten Mechanismus führt das äußere Magnetfeld zu einer Umorientierung der Martensitvarianten, die den (ferro-)magnetischen Formgedächtniseffekt (MFG) begründet. Die Umorientierung von Varianten erzeugt eine deutlich größere Längenänderung als bei der konventionellen Magnetostriktion. Für das bekannteste MFG-System Ni-Mn-Ga können Dehnungen in Magnetfeldern bis zu 10 % erreicht werden.⁴⁹

Eine hohe Dehnung erfordert eine hohe Beweglichkeit der Zwillingsgrenzen zwischen den Varianten und eine große magnetokristalline Anisotropie, die die spontane Magnetisierung entlang der leichten Achse zwingt: Betrachtet man eine Probe mit tetragonaler Kristallstruktur und zwei benachbarten Martensitvarianten, sind diese ohne äußeres Magnetfeld im Gleichgewicht. Die zwei Martensitvarianten sind durch Zwillingsgrenzen getrennt. Legt man ein äußeres Magnetfeld an, wird das Gleichgewicht zugunsten eines der beiden Varianten verschoben. Entscheidend ist die jeweilige Ausrichtung der magnetisch leichten Achse zum Magnetfeld. Die hohe magnetokristalline Anisotropie ist notwendig, um eine große Triebkraft auf die Zwillingsgrenzen zu erzeugen (Abb. 2.5b). Zur Auslenkung der Magnetisierung um einen Winkel Ψ muss die Anisotropieenergie $K_U \cdot \sin^2 \Psi$ aufgebracht werden. Eine hohe Anisotropie verhindert somit die Rotation der Magnetisierung. Die treibende Kraft auf die Zwillingsgrenze ist die Differenz in der Zeeman-Energie zwischen zwei Martensitvarianten mit unterschiedlicher Magnetisierung

$\Delta M \cdot H = -(M_1 - M_2) \cdot H$. Der Martensitvariant mit der schweren magnetischen Achse parallel zur Magnetfeldrichtung weist eine höhere freie Energie auf, als der Martensitvariant mit der leichten magnetischen Achse in Feldrichtung. Der Druck auf eine Zwillingsgrenze kann somit mit der freien Zeeman-Energie-Dichte $p = M_s \cdot H [\cos \theta - \cos (\theta + \psi)]$ angegeben werden, wobei θ der Winkel zwischen Feld und M_1 und ψ der Winkel zwischen M_1 und M_2 ist. Die Zeeman-Energie begünstigt eine parallele Ausrichtung der Magnetisierung M zum Magnetfeld. Der Energieunterschied zwischen beiden Martensitvarianten wird durch $-(M_1 - M_2) \cdot H + K_U \cdot \sin^2 \Psi$ beschrieben. Der maximale Energiebeitrag während des Prozesses wird durch die uniaxiale Anisotropie K_U bestimmt.

Somit wachsen energetisch günstige Varianten, d. h. Martensitvarianten deren Magnetisierungsrichtung mit dem äußeren Magnetfeld zusammenfällt, auf Kosten ungünstiger Varianten.^{26,41} Während die Magnetostriktion quadratisch proportional zu der Magnetisierung (unterhalb der Sättigung) ist, steigt beim magnetischen Formgedächtniseffekt die Dehnung ε meist sprunghaft an.^{41,50} Nahe der Sättigung wird ein nicht-lineares Verhalten beobachtet. Während der Umorientierung der Varianten wird ein Teil der magnetokristallinen Anisotropieenergie für die zu überwindende Reibung während der Abscherung des Gitters aufgebraucht. Wird das Magnetfeld entfernt bleibt die makroskopische Dehnung erhalten und kann erst wieder durch Felder mit einer anderen Ausrichtung zurückgestellt werden.

In Schichtsystemen beeinflusst die Bindung zum Substrat auch den magnetischen Formgedächtniseffekt. Zum einen werden die großen makroskopischen Längenänderungen durch die laterale Ausdehnung des Substrats behindert. Zum anderen blockieren die hohen elastischen Konstanten des Substrats (der E-Modul von einem MgO-Substrat liegt im Bereich von einigen GPa) eine magnetfeldinduzierte Bewegung der Zwillingsgrenzen. Die mechanische Kraft, die mittels eines Magnetfeldes auf die Zwillingsgrenze ausgeübt wird, ist abhängig von der magnetokristallinen Anisotropie und der Verzerrung der Elementarzelle und beträgt unabhängig vom System nur wenige MPa.⁵¹ Um den Effekt in Schichten nutzen zu können, muss die Schicht vom Substrat abgelöst werden. Dies kann durch Wegätzen des Substrats⁵² oder einer Opferschicht⁵³ erfolgen. Wobei erstgenannte Methode wegen der geringen Ätzrate mehrere Tage dauert.

2.3 Grenzflächeneinfluss in dünnen Schichten und Schichtwachstum

Die meisten Untersuchungen an Fe-Pd erfolgten bisher an polykristallinen Schichten oder Einkristallen. Beide Systeme haben jedoch Nachteile. In Polykristallen behindern die beliebig orientierten Körner eine optimale Nutzung der anisotropen mechanischen und magnetischen Eigenschaften, z. B. behindern Korngrenzen die Bewegung von Zwillingsgrenzen beim magnetischen Formgedächtniseffekt. Einkristalle zeigen bisher die besten Eigenschaften, sind jedoch teuer und zeitaufwendig in der Herstellung. Dagegen können dünne, kohärente Schichten mit geringem Kostenaufwand hergestellt werden und kommen der Struktur von Einkristallen am nächsten. Worauf ist jedoch bei der Schichtherstellung zu achten?

Bei der Phasenbildung in Schichten hat aufgrund des geringen Volumens die Grenzfläche zum Substrat einen entscheidenden Einfluss. Bei der Schichtherstellung gibt es mehrere mögliche Wachstumsbeziehungen zwischen Substrat und Schicht. Die Schicht kann polykristallin, texturiert oder epitaktisch aufwachsen. Bei polykristallinen Schichten wachsen Körner mit beliebig vielen verschiedenen Orientierungen wahllos auf dem Substrat auf. Beim texturierten Schichtwachstum existiert eine bevorzugte Wachstumsrichtung, meist senkrecht zur Schichtebene. Epitaxie ist ein Spezialfall des texturierten Schichtwachstums auf Einkristallen, bei dem die zwei Wachstumsrichtungen innerhalb der Schichtebene vom einkristallinen Substrat festgelegt werden. Dadurch kann ein einkristall-ähnliches Schichtwachstum erreicht werden. Bei einer epitaktisch gewachsenen Schicht wird die kristallographische Orientierung der Schicht in Bezug auf das einkristalline Substrat über eine Orientierungsbeziehung angegeben:

$$\text{Substrat } (HKL)[UVW] \parallel \text{Schicht } (hkl)[uvw]$$

Die beiden Ebenen von Substrat (HKL) und Schicht (hkl) liegen hier parallel zueinander. $[UVW]$ und $[uvw]$ sind innerhalb der Schichtebene parallel liegende Richtungen des Substrats und der Schicht. Wenn Substrat- und Schichtmaterial unterschiedlich sind, spricht man von heteroepitaktischem Schichtwachstum. Da beim heteroepitaktischen Wachstum die Gitterkonstanten leicht unterschiedlich sind, ist die Fehlpassung f zwischen den Netzebenenabständen von Schicht (d_{Schicht}) und Substrat (d_{Substrat}) ein entscheidender Parameter für epitaktisches Wachstum.^{54,55} Es gilt

$$f = \frac{d_{\text{Schicht}} - d_{\text{Substrat}}}{d_{\text{Substrat}}} \quad (2.6)$$

Kleine Unterschiede in den Netzebenen können kompensiert werden, indem die Einheitszelle verzerrt wird. Mit dem heteroepitaktischen Schichtwachstum können somit in dünnen Schichten

Strukturen stabilisiert werden, die in Massivproben instabil wären. Die Verzerrung der Einheitszelle ist jedoch mit einem Anstieg der elastischen Energie verbunden. Mit großen Fehlpassungen steigt die elastische Energie quadratisch an. Wenn ein kritischer Wert für die Energie überschritten wird, ist der Einbau von Fehlpassungsversetzungen energetisch günstiger. Die Versetzungen erlauben eine Relaxation des Schichtgitters in die thermodynamische Gleichgewichtsstruktur (Abb. 2.6). Die kritische Schichtdicke, ab der Gitterrelaxation stattfindet, ist daher abhängig von der Fehlpassung, der elastischen Verzerrungsenergie und der Energie der Fehlpassungsversetzungen. Für die meisten Materialien ist entweder nur eine geringe Fehlpassung möglich oder die kritische Schichtdicke beträgt nur wenige Nanometer.⁵⁵

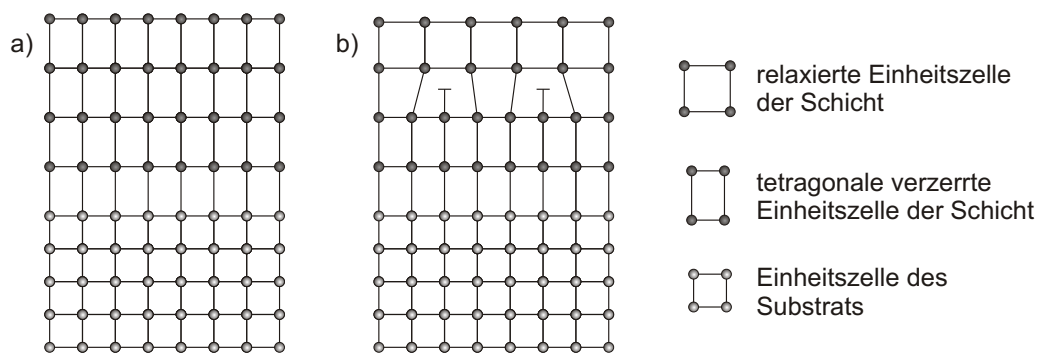


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des heteroepitaktischen Schichtwachstums. Kohärent gedehntes Wachstum führt zu einer tetragonalen Verzerrung der Einheitszelle der Schicht (a). Einbau von Versetzungen bei großen Fehlpassungen (b). Adaptiert von.^{54,55}

Betrachtet man das frühe Stadium des Schichtwachstums auf einem Substrat, so haften zunächst nur einzelne Atome auf dem glatten Substrat. Die Keimbildung und damit das Schichtwachstum hängen stark von der Benetzung der Substratoberfläche durch das Schichtmaterial ab. Die Form des Keims wird durch das Gleichgewicht aus der freien Energie der Substratoberfläche, der Freien Energie der Oberfläche des Schichtmaterials, der Grenzflächenenergie zwischen Substratoberfläche und Schichtmaterial und dem Kontaktwinkel bestimmt. In Abhängigkeit von Oberflächen- und Grenzflächenenergien ergeben sich drei verschiedene Modelle für Nukleation und Wachstum dünner Schichten (Abb. 2.7a-c).^{54,56}

Volmer-Weber Inselwachstum: Nach Volmer-Weber erfolgt das Wachstum der Partikel in Form von Inseln auf dem Substrat (diskrete dreidimensionale Nuklei). Die Adhäsion der Teilchen auf bereits vorhandenen Schichtteilen ist größer als auf einem Substrat. Dieses Wachstum führt zu einer großen Oberfläche. Das Substrat ist zu Beginn nicht vollständig bedeckt. Sowohl

Anzahl als auch Größe der Nuklei steigen an, bis die Nuklei aneinander wachsen und so eine kontinuierliche Schicht bilden. Dieser Modus tritt auf, wenn der Kontaktwinkel größer Null ist.

Frank-van der Merve Lagenwachstum: Bei diesem Modell wächst die Schicht Lage für Lage auf. Die Adhäsion von ankommenden Teilchen ist sowohl auf der bereits vorhandenen Schicht als auch auf dem Substrat ungefähr gleich. Die einzelnen Lagen wachsen zusammen und bilden eine kontinuierliche Schicht. Dieser Prozess wiederholt sich immer wieder, Lage für Lage. Dieser Modus tritt auf, wenn die Benetzung maximal ist (Benetzungswinkel gleich Null).

Stranski-Krastanov Lagen-Insel-Wachstum: Das Lagenwachstum kann durch elastische Verspannungen an der Grenzfläche behindert werden. Das Stranski-Krastanov-Modell kombiniert Merkmale des Lagen- und Inselwachstums. Die Nukleation und das Wachstum erster Monolagen läuft wie beim Lagenwachstum ab (ähnlich einer Benetzungsschicht). Wenn eine kritische Schichtdicke erreicht ist, ab der die Fehlpassung zwischen Substrat und Schicht nicht mehr angepasst werden kann, erfolgt das Wachstum von Inseln in die Höhe. Dieser Effekt kann auch durch eine andere Struktur oder Orientierung der Schicht hervorgerufen werden.

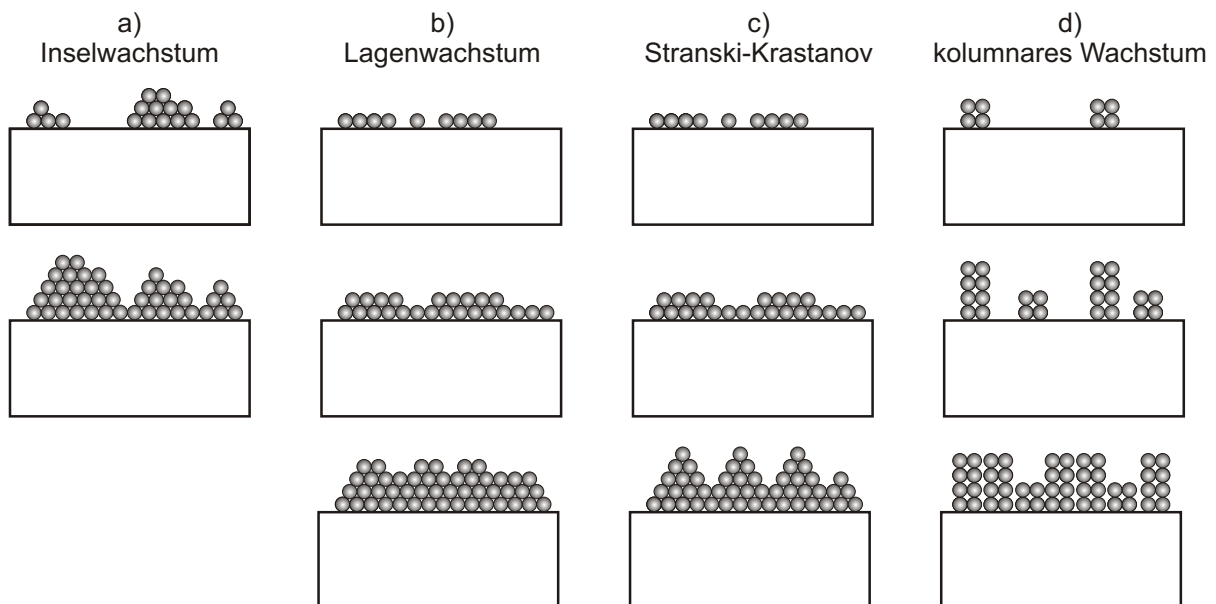


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der drei Schichtwachstumsmodi: a) Volmer-Weber Inselwachstum, b) Frank-van der Merwe Lagenwachstum, c) Stranski-Krastanov Lagen- und Inselwachstum. d) Kolumnares Wachstum als Spezialfall der Schichtstruktur. Adaptiert von Hermann und Harsha.^{54,56}

Während der Schichtherstellung können mehrere Faktoren das Schichtwachstum beeinflussen, wobei diese Faktoren verschiedenen Instabilitäten unterliegen (Abb. 2.8).⁵⁷ Diese Instabilitäten treten meistens dort auf, wo die Freiheitsgrade am größten sind. In der Regel ist das die Oberfläche. Das Anfangsstadium der Instabilitäten ist eine Änderung der Wachstumsfront durch Kanten oder Löcher.

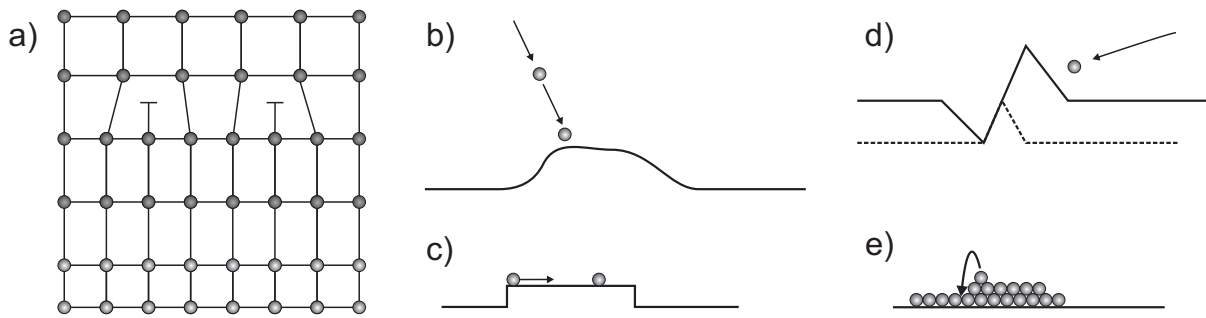


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der vier Mechanismen, die zur Wachstumsinstabilität führen können: a) thermodynamische Instabilität, b) Diffusionsinstabilität, c) kinetische Instabilität mit Bildung von Absätzen, d) geometrische Abschattungsinstabilität und e) Ehrlich-Schwöbel-Barriere. Adaptiert von Politi u. a..⁵⁷

- a) Thermodynamische Instabilität tritt oft bei Materialien auf, bei denen thermodynamisch instabile Strukturen durch die Grenzfläche festgelegt werden.
- b) Diffusionsinstabilität tritt oft während des Wachstums aus einer Schmelze/Lösung oder bei hohen Abscheidetemperaturen auf.
- c) Kinetische Instabilität tritt auf, wenn das Wachstum zu schnell ist und die Oberfläche keine Gleichgewichtsform bilden kann, im einfachsten Fall eine homogene, glatte Ebene.
- d) Geometrische Abschattungsinstabilitäten können u. a. bei schräger Abscheidung auf das Substrat entstehen.
- e) Barrieren an Stufenkanten oder Terrassen (Ehrlich-Schwöbel-Barriere) behindern die Diffusion von Teilchen. Um den Sprung über diese Stufe zu ermöglichen, ist eine zusätzliche Aktivierungsenergie notwendig. Die Existenz dieser Barriere fördert das Inselwachstum.

Die Entwicklung der Schichtstruktur hängt noch von weiteren Parametern ab, wie z. B. der Abscheidetemperatur, der Abscheiderate und der Energie der auftreffenden Teilchen. Diese Abhängigkeiten werden mit einem Strukturzonenmodell beschrieben. Das Dreizonenmodell von

Movchan und Demchishin wurde von Thornton weiterentwickelt und auf aufgestäubte Schichten übertragen.^{58,59} Die Autoren stellten fest, dass die Schichtstruktur Gesetzmäßigkeiten unterliegt, und das Gefüge drei verschiedene charakteristische Formen annehmen kann: poröse dendritische Strukturen, stengelförmige Kolumnarstrukturen oder eine rekristallisierte Struktur. Beim Modell von Thornton gibt es zusätzlich eine Zone mit faserförmigen, dicht gepackten Strukturen (Abb. 2.9).

Die Körner kolumnar gewachsener Schichten sehen der des Lagen-Insel-Wachstums ähnlich (Abb. 2.7d), obwohl das Wachstum anders verläuft. In dickeren Schichten verbinden sich die einzelnen Säulen nicht, sondern bleiben aufgrund einer geringen Beweglichkeit der Atome auf der Substratoberfläche separiert. Die Dicke der Säulen kann zwischen wenigen Nanometern und mehreren Mikrometern variieren.

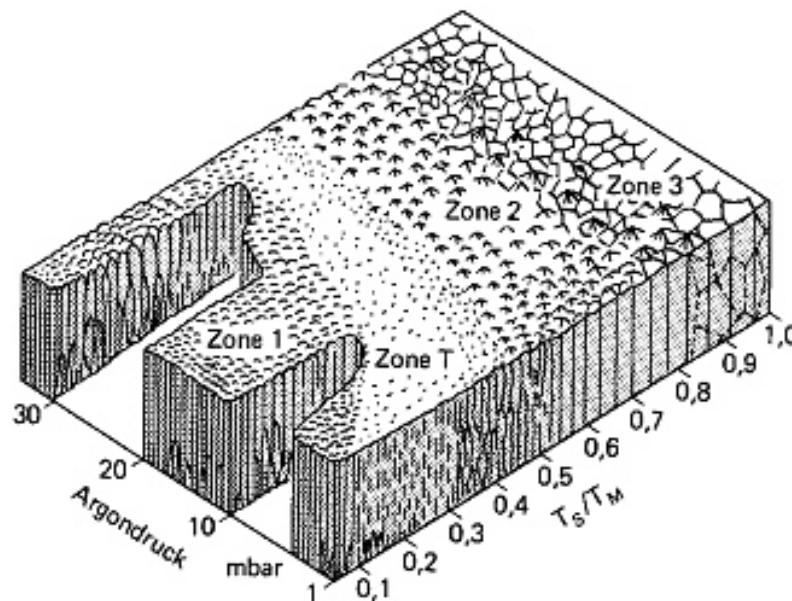


Abbildung 2.9: Darstellung des Strukturzonenmodell von Thornton für aufgestäubte Schichten.^{58,59}

3 Schichtherstellung und Charakterisierung

In diesem Kapitel werden die Schichtherstellung mittels Kathodenzerstäubung und der Aufbau der zwei verwendeten Abscheidekammern sowie die verschiedenen Methoden zur Charakterisierung der Kristall- und Elektronenstruktur und der magnetischen Eigenschaften vorgestellt.

3.1 Dünnschichtpräparation mittels Kathodenzerstäubung

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben wurden mittels magnetfeldunterstützter Kathodenzerstäubung hergestellt. Dabei wird ein stabiles Plasma über der Oberfläche eines Targets aus dem abzuscheidenden Material gezündet. Durch Anlegen einer Hochspannung zwischen dem Anodenring und der Kathode (abzuscheidendes Material, Target) wird das Gas ionisiert. Die Elektronen werden zur Anode, die positiv geladenen Ionen zum Target hin beschleunigt. Das Streufeld der Permanentmagnete unter dem Target erzeugt eine Lorentz-Kraft, die die freien Elektronen zusätzlich auf eine Spiralbahn über dem Target zwingt und die Wahrscheinlichkeit der Stoßionisation der Ionen erhöht. Die dabei erreichten Energien der Ionen von 100 bis 500 eV reichen aus, um die Bindungsenergie zu überwinden und Atome herauszulösen.⁵⁸ Beim Auftreffen der Ionen auf das Target werden über Stoßkaskaden Atome aus der Oberfläche gelöst. Die Teilchenenergie der herausgelösten Atome liegt anschließend in der Größenordnung von ca. 10 eV und die frei gewordenen Atome adsorbieren auf dem gegenüberliegenden Substrat. Aufgrund der geringen Teilchenenergie werden geringe Spannungen in den Schichten erwartet, mit der Folge, dass die kritische Schichtdicke für epitaktisches Wachstum höher ist.⁶⁰ In dieser Arbeit wurden zur Herstellung zwei verschiedene Target-Substrat-Anordnungen verwendet.

Für die seriell hergestellten Proben auf MgO-Substraten wurden 50 mm und 102 mm Targets verwendet und eine gegen die Schwerkraft gerichtete Abscheidung (Abb. 3.1). Es wurde von Legierungstargets ($\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ und $\text{Fe}_{64,5}\text{Pd}_{35,5}$) und teilweise von einem Pd-Target ko-

abgeschieden. Der Basisdruck in der Vakuumkammer betrug $p = 2 \cdot 10^{-9}$ mbar. Als Gas wurde ein Argon-Wasserstoff-Gemisch (5% H_2) verwendet, wobei der Gasfluss entsprechend des gewählten Arbeitsdrucks geregelt wurde. Zur Erhöhung der Homogenität und für eine gleichmäßig dicke Schicht wurde das Substrat während der Abscheidung rotiert. Durch Variation des Drucks, des Target-Substrat-Abstandes und der Abscheideleistung wurde die Abscheiderate verändert. Mithilfe eines Schwingquarzes wurde vor der Schichtherstellung die Rate bestimmt.

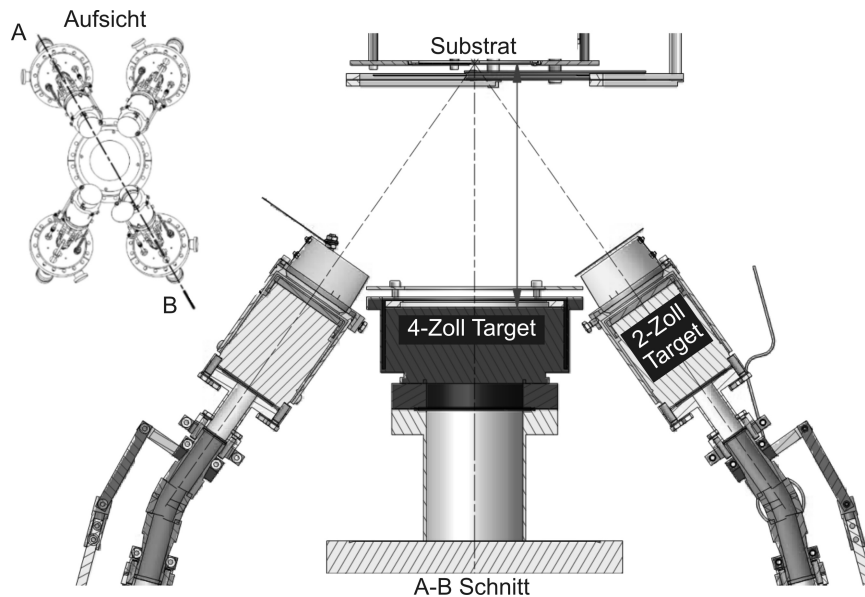


Abbildung 3.1: Abscheidekammer für die serielle Probenherstellung am IFW Dresden. Der Abstand zwischen Substrat und 102 mm Target kann verändert werden, bei den 50 mm Targets kann zusätzlich noch der Winkel bezogen zum Substrat variiert werden. (Zeichnung Bestec)

Die kombinatorischen Schichtsysteme (Materialbibliotheken) wurden während zweier Forschungsaufenthalte an der Ruhr-Universität Bochum in der Arbeitsgruppe von A. Ludwig hergestellt (Abb. 3.2). Die Abscheidung erfolgte von 102 mm Element-Targets mit der Schwerkraft. Der Basisdruck in der Vakuumkammer betrug $p \leq 10^{-7}$ mbar und als Gas wurde Argon (6N) verwendet. In dieser Kammer wurden sowohl Druck als auch Gasfluss geregelt. Die Winkel der Targets (45°) und der Target-Substrat-Abstand (91,6 mm) waren während der Herstellung konstant. Die Abscheiderate wurde über die Leistung eingestellt. Aufgrund der vielen Möglichkeiten bei der Variation von Zusammensetzung und Struktur bietet sich eine Einteilung des Wafers in diskrete Einzelproben mittels Strukturierung an. Auf den 102 mm Si-Wafern (Oxiddicke ca. 1 nm) wurde vor der Abscheidung mittels eines Beschichters ein $1,8 \mu\text{m}$ dicker säurebeständiger Positiv-Polymerlack (Micro-Chemicals AZ 1518) aufgebracht. Mit einer Folienmaske wurde die Oberfläche in diskrete $3 \times 3 \text{ mm}^2$ große Quadrate strukturiert. Diese Bereiche wurden in einem

photolithographischen Belichtungsprozess durch einen Ma6/Ba6-Maskenbelichter der Firma Suess belichtet und später entfernt. Anschließend wurde das natürliche Oxid des Si-Wafers durch Ätzen mit 10 %-iger Flußsäure (HF) entfernt (Ätzdauer 3 min). Anschließend wurde der Wafer in destilliertem Wasser gespült und getrocknet. Nach der Abscheidung wurden der aufgetragene Polymerlack und die auf ihm abgeschiedenen Schichten im Ultraschallbad entfernt. Durch diese Strukturierung konnten 301 Probenpunkte auf dem Wafer hergestellt werden.

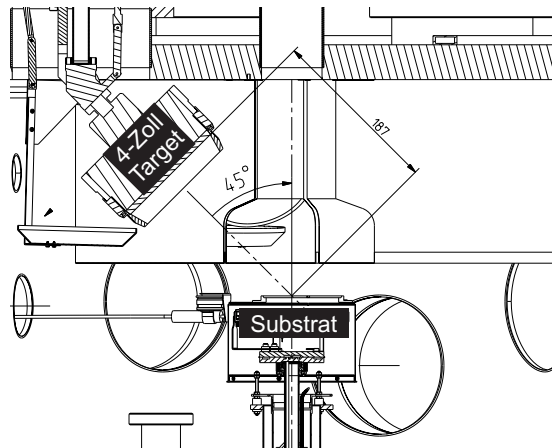


Abbildung 3.2: Abscheidekammer für die kombinatorische Schichtherstellung an der Universität Bochum (Zeichnung von D. Grochla).

3.2 Zusammensetzung und Morphologie

Rasterelektronenmikroskopie

Für die Betrachtung der Oberflächenmorphologie der hergestellten Schichten wurden die Proben im Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht. Es wurden sowohl der Sekundärelektronen- (SE), der Rückstreuelektronen- (RSE) und auch der Inlens-Detektor verwendet. Die hochauflösenden REM-Aufnahmen wurden an einem LEO 1530 Gemini von Zeiss mit einer Feldemissionskathode angefertigt.

Die Zusammensetzung der Schichten wurde im REM mittels der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDS) bestimmt. Die gemessene Zusammensetzung der Schicht wurde auf einen $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Standard aus Massivmaterial normiert. Der Standard wurde mittels optischer Emissionsspektrometrie von A. Voß am IFW Dresden analysiert ($\pm 0,2 \text{ at.} \% \text{ Pd}$). Durch Verwendung des polierten $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Standards kann die absolute Zusammensetzung auf $\pm 1 \text{ at.} \% \text{ Pd}$ angegeben werden. Die Messungen erfolgten am LEO 1530 Gemini von Zeiss und an einem Philips XL20 REM.

Die Fe-Pd-Schichtdicken der Proben mit einer Dicke $d < 300\text{ nm}$ wurden mit Hilfe des Computerprogramms *Stratagem* der Firma remX GmbH am Philips XL20 REM ermittelt. Dabei wird das Intensitätsverhältnis zwischen den unbekannten Schichtsystemen I_x und den Standards I_{Std} für mehrere Hochspannungen gemessen. Für die verschiedenen Elemente wurden entweder die K - oder die L -Linien ausgewertet. Die Messwerte I_x/I_{Std} werden im Programm *Stratagem* verarbeitet und zur Ermittlung der Schichtdicke verwendet. Für die Bestimmung der Fe-Pd-Schichtdicken mit $d > 300\text{ nm}$ wurden Querschnitte der Proben mit einem fokussierten Ionenstrahl (Focused Ion Beam, FIB) angefertigt. Die Präparation und die Vermessung an einem FEI REM (Helios NanoLab 600i) wurden von J. Scheiter durchgeführt.

Rasterkraftmikroskopie

Die REM Aufnahmen erlauben keine direkten Rückschlüsse auf Topografie und Rauheit. Aus diesem Grund wurde zur Analyse der Schichttopographie die Rasterkraftmikroskopie (RKM) an einem Digital Instruments Dimension 3100 im Tapping-Modus durchgeführt. Das Messprinzip beruht auf der Wechselwirkung zwischen einer, an einem elastischen Biegebalken angebrachten Spitze und der Probenoberfläche. Die Abbildungen wurden anschließend mit der freien Software WSxM erstellt und ausgewertet.⁶¹

Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie

Da die Informationstiefe bei der EDS bis zu $2\text{ }\mu\text{m}$ beträgt und damit tiefer als nur bis in die obere Funktionsschicht reicht, kann es vor allem in Vielschichtsystemen, bei denen einige Elemente in mehreren Einzelschichten vorhanden sind, zu einer Beeinflussung des EDS-Signals kommen. Um die oberflächennahe Zusammensetzung dünner Schichten zu bestimmen, wurde für einige Proben die Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie (RRS) verwendet. Dieses Verfahren erlaubt eine quantitative Tiefenprofilanalyse der Vielschichtsysteme. Bei der RRS werden hochenergetische He^+ -Ionen auf eine Probe geschossen. Der Detektor misst die Energie der rückgestreuten Ionen, wobei die Energie von der Primärenergie, der Masse der Probenatome, dem Weg, den die Ionen von der Probenoberfläche und zurück zurückgelegt, der Detektorauflösung und dem Winkel des Detektors abhängig ist. Diese Untersuchungen wurden von D. Heller am Forschungszentrum Dresden-Rossendorf durchgeführt. Die Primärenergie betrug unter senkrechtem Auftreffen des Primärstrahls (Punkt mit 1 mm Durchmesser) auf die Oberfläche $1,7\text{ MeV}$ und der Rückstreuwinkel (Detektorwinkel) 170° . Die Simulation der Schichtzusammensetzung und -dicke erfolgte mit dem Programm SIMNRA.

3.3 Strukturuntersuchungen

Die Kristallstruktur und -orientierung der Schichten wurde durch Röntgenbeugung charakterisiert. Bei dieser Analyse wird die monochromatische Röntgenstrahlung mit einer Wellenlänge λ am Kristallgitter gebeugt. Wenn die Bragg-Bedingung (Glg. 3.1) erfüllt ist, kommt es zu konstruktiver Interferenz zwischen einfallendem und ausfallendem Strahl durch Streuung an der periodischen Atomanordnung. In der Bragg-Gleichung sind d_{hkl} der Netzebenenabstand mit den entsprechenden Millerschen Indizes hkl , θ der Einfallswinkel der Röntgenstrahlung und n die Ordnung des Beugungsmaximums.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (3.1)$$

Röntgendiffraktometrie

In der Bragg-Brentano-Geometrie trifft der Röntgenstrahl unter dem Einfallswinkel θ auf die Probe und der gebeugte Strahl wird unter einem Winkel von 2θ gemessen. Dabei tragen nur Netzebenen (hkl) parallel zur Oberfläche zur Reflexintensität bei. Mit den Netzebenenabständen d_{hkl} können die Gitterparameter der Kristallstruktur berechnet werden.^{62,63} Für kubische Kristallgitter mit einem Gitterparameter a gilt:

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \frac{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{a} \quad (3.2)$$

bei einem tetragonalen Kristallgitter mit den Gitterparametern a und c :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.3)$$

und bei hexagonalen Kristallgittern:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.4)$$

Weiterhin lassen sich aus der Halbwertsbreite (HWB) der Reflexe bei einem Winkel θ Rückschlüsse auf die Größe der kohärent streuenden Bereiche (Körner) schließen. Mit der Scherrer-Formel kann die Kohärenzlänge l in nanoskaligen Materialien abgeschätzt werden:

$$l = \frac{0,94\lambda}{HWB \cdot \cos \theta} \quad (3.5)$$

Dabei ist zu beachten, dass die Scherrer-Formel bei texturierten Proben nur bedingt einsetzbar ist und die Korngröße im Bereich von 10 bis 100 nm liegen sollte.

Die Strukturanalyse der seriell hergestellten Proben erfolgte an einem Röntgendiffraktometer X'Pert Pro der Fa. PANalytic mit $\text{Co-K}\alpha$ -Strahlung in einem Bereich von $20^\circ < 2\theta < 120^\circ$. Um die Intensität des gemessenen Röntgendiffraktogramms sowie die Statistik zu erhöhen, wurde die Probe während der Messung um die Substratnormale rotiert. Da bei epitaktischen Schichten die meisten Netzebenen nicht arallel zur Oberfläche liegen, können viele Ebenen nur unter zusätzlicher Probenverkipfung gemessen werden. Die Messungen dazu erfolgten in einem Vier-Kreisdiffraktometer von Philips X'Pert mit $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung mit variabel einstellbarem Kippwinkel Ψ . Die kombinatorisch hergestellten Schichten wurden an einem Röntgendiffraktometer X'Pert Pro der Fa. PANalytical mit $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung an der Universität Bochum gemessen. Der Messbereich lag in einem Bereich von $40^\circ < 2\theta < 80^\circ$ aufgrund von Überlagerungen mit dem Wafer-Halter.

Texturanalyse

Bei texturiertem oder epitaktischem Schichtwachstum liegen die Strukturen mit einer Vorzugsorientierung vor. Mittels der Texturanalyse kann die Orientierung des Kristalls im Raum bestimmt werden. Dabei wird die ausgewählte Netzebenenschar bei einem festen Winkel 2θ gemessen. In einem Vierkreisdiffraktometer von Philips X'Pert mit $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung wird die Probe um ihre Normale gedreht (Drehwinkel $\Phi \leq 360^\circ$) und verkippt (Kippwinkel $\Psi < 90^\circ$) und die Intensitätsverteilung gemessen. Die ebene Darstellung der Intensitätsverteilung durch Polarkoordinaten in der stereographischen Projektion wird als Polfigur bezeichnet. Die Position der Intensitätsmaxima gibt die Orientierung der ausgewählten Netzebenenschar wieder. Bei Einkristallen oder epitaktischen Schichten sind diese Intensitätsmaxima stark ausgeprägt. Mit dem Substrat als Referenzsystem kann die epitaktische Orientierungsbeziehung angegeben werden.

Transmissionselektronenmikroskopie

Um Struktur und Gefüge in Nanometer-Bereich zu bestimmen, wurden an ausgewählten Proben Untersuchungen im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) durchgeführt. Dabei wird eine dünne Lamelle mit Elektronen durchstrahlt. Die Energie des Elektronenstrahl beträgt bis zu 300 keV. Für die Untersuchungen im TEM wurden aus den Proben Lamelle mit einem fokussierten Ionenstrahl heraus geschnitten und anschließend mittels Ionen weiter gedünnt. Mit der Feinbereichsbeugung können sowohl die Orientierungsbeziehungen zwischen einzelnen Körnern und

dem Substrat als auch die Netzebenenabstände d_{hkl} bestimmt werden. Die TEM-Untersuchungen wurden von B. Erkartal an einem Tecnai F30 G2 mit einer Feldemissionskathode (300 keV, $C_s = 1,2\text{ mm}$) oder von C. Behler und D. Pohl an einem FEI Tecnai G2 20 mit einer LaB₆-Kathode (200 keV, $C_s = 1,2\text{ mm}$) durchgeführt.

Hochenergetische Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie (PES) wird im Allgemeinen zur Bestimmung der Zusammensetzung verwendet. Hier wird die Möglichkeit genutzt, zugleich Aussagen über die Bindungen der Elemente bzw. Strukturen zu treffen. Bei Bestrahlung einer Probe werden u. a. freie Elektronen der unteren Schalen aus dem Festkörper gelöst. Die kinetische Energie E_{kin} dieser Primärelektronen entspricht dabei der Differenz aus der Energie der einfallenden Strahlung $h\nu$ und der Bindungsenergie E_B :

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_B \quad (3.6)$$

Die Bindungsenergie ist dabei charakteristisch für die enthaltenen Elemente. Somit kann man Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung und die elektronische Struktur (Besetzung elektronischer Zustände) schließen. Durch die geringe Reichweite der Elektronen im Festkörper ist die PES auf oberflächennahe Bereiche beschränkt.

Die Photoelektronenspektroskopie kann je nach Strahlenquelle in verschiedene Arten unterteilt werden, die wiederum Einfluss auf die maximale kinetische Energie und damit mittlere freie Weglänge (Informationstiefe) haben. Bei der Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie und der weichen Röntgenphotoelektronenspektroskopie ($< 2\text{ keV}$) beträgt die Informationstiefe bis zu 2 nm. Messungen mit Synchrotronstrahlung ermöglichen eine höhere kinetische Energie der austretenden Elektronen bis zu 15 keV. Mit dieser hochenergetischen Röntgenphotoelektronenspektroskopie (hard X-ray photoelectron spectroscopy, HAXPES) kann die Informationstiefe bis zu 20 nm vergrößert werden. Die Messungen mit der harten Röntgenstrahlung erfolgten am Spring-8 JASRI in Japan und wurden von den Gruppen um G. Fecher (ehemals Universität Mainz, jetzt MPI Dresden) und K. Kobayashi (Spring-8) durchgeführt.

3.4 Magnetische Charakterisierung

Magnetisierungsmessungen

In einem Probenvibrationsmagnetometer der Firma Quantum Design wurde das magnetische Moment temperatur- und feldabhängig gemessen. Die zu untersuchende Probe wird durch ei-

ne mechanische Vibrationsbewegung durch zwei ortsfeste Induktionsspulen bewegt. Die Probe erzeugt ein magnetisches Streufeld, das wiederum in den Induktionsspulen eine Spannung induziert. Diese ist proportional zum magnetischen Moment m der Probe. Aus dem magnetischen Moment wird mit dem Volumen der Schicht V die magnetische Polarisierung $J = \mu_0 \cdot m/V$ berechnet. Zur Berechnung des Schichtvolumens wurde die Probenoberfläche im Lichtmikroskop vermessen und die gemessene Schichtdicke verwendet. Dadurch ergibt sich ein Fehler für die magnetische Polarisierung von $\pm 5\%$.

Der Messaufbau befindet sich in zwei supraleitenden Spulen, die ein Magnetfeld bis zu 9 T erzeugen können. Je nach Wahl des Probenhalters kann die Magnetisierung richtungsabhängig in der Schichtebene bzw. senkrecht dazu gemessen werden. Die magnetischen Hysteresekurven wurden entlang $[100]_{\text{MgO}}$, $[110]_{\text{MgO}}$ und $[001]_{\text{MgO}}$ bei 300 K in einem Bereich von -4,5 bis 4,5 T gemessen.

Für die temperaturabhängigen Messungen ist der Messbereich gerätetechnisch auf $T < 400$ K begrenzt. Zu tieferen Temperaturen hin begrenzt der diamagnetische Beitrag des Substrats den Messbereich. Daher erfolgten diese Messungen in einem Temperaturintervall von 50 K bis 400 K. Die Curie-Temperatur T_C wurde durch Extrapolation nach dem Modell von Kuz'min ermittelt^{64,65}

$$\frac{J_S(T)}{J_0(T = 0\text{ K})} = \left[1 - s \left(\frac{T}{T_C} \right)^{\frac{3}{2}} - (1 - s) \left(\frac{T}{T_C} \right)^{\frac{5}{2}} \right]^{\beta} \quad (3.7)$$

Nach diesem Modell wird die Form der temperaturabhängigen Magnetisierungskurve von folgenden Parametern bestimmt: Curie-Temperatur T_C , Formparameter s und kritischer Exponent β . Für Fe-Pd als ferromagnetisches Material wurde β mit $1/3$ als fest angenommen. Die anderen beiden Parameter sind freie Parameter. Da das verwendete diamagnetische MgO-Substrat superparamagnetische Verunreinigungen enthält, kann die Sättigungspolarisation unterhalb 50 K, bei einigen Proben sogar schon ab 100 K, nicht gemessen werden. Daher muss dieser Temperaturbereich ausgeschlossen und die spontane Polarisation $J_0(T = 0\text{ K})$ als ein weiterer freier Parameter angenommen werden. Dieser variiert für alle Proben jedoch kaum ($J_0 = 1 \pm 0,2$). Auch der Formparameter ändert sich im Geltungsbereich $0 < s < 2,5$ lediglich in einem sehr kleinen Bereich.

Magneto-optischer Kerr-Effekt

Mittels magneto-optischer Untersuchungen an glatten, reflektierenden Oberflächen können Hysteresekurven an unterschiedlichen Positionen lokal aufgenommen werden. Dieses Verfahren er-

möglicht bei den Schichtsystemen auf den 102 mm Wafern eine Bestimmung der magnetischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Zusammensetzung.

Der Kerr-Effekt basiert auf einer Drehung der Polarisationssebene des Lichts in der Oberfläche von magnetischen Materialien. Trifft linear polarisiertes Licht \mathbf{E} auf eine magnetische Probe, so regt es Elektronen in der Probenoberfläche zum Schwingen an. Die Schwingung ist parallel zu \mathbf{E} und verursacht eine normal reflektierte Komponente \mathbf{R}_N . Zusätzlich bewirkt die Lorentzkraft eine schwache Schwingung senkrecht zur Primärschwingung. Die Wechselwirkung bewirkt die magneto-optische Amplitude \mathbf{R}_K senkrecht zu \mathbf{R}_N . Diese Kerr-Komponente führt zu einer Drehung der Polarisationssebene des polarisierten Lichtes \mathbf{E} . Die Drehung der Polarisationssebene hängt dabei von der Magnetisierungsrichtung \mathbf{M} der Probe ab. Die Magnetisierungsrichtung kann durch Streufelder der Domänen oder durch ein externes Magnetfeld verändert werden. Der Kerr-Effekt wird in mehrere grundlegende Konfigurationen unterteilt, die sich durch die Orientierungsbeziehung zwischen der Polarisationssebene und der Magnetisierungsrichtung unterscheiden (Abb. 3.3).⁶⁶

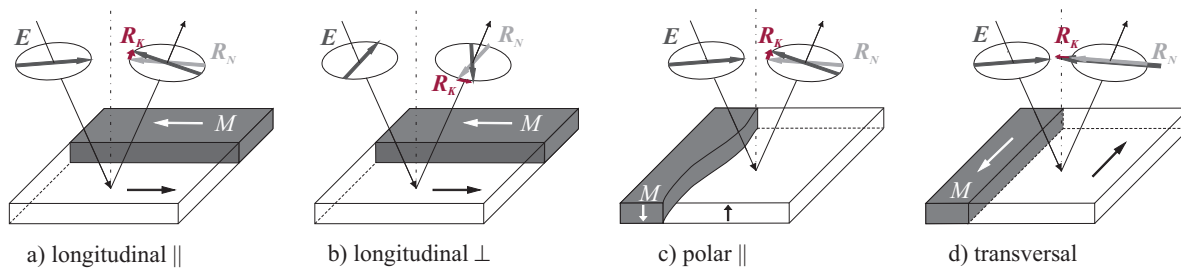


Abbildung 3.3: Konfigurationen zur Messung des Kerr-Effektes a) longitudinal \parallel , b) longitudinal \perp c) polar \parallel und d) transversal. \mathbf{M} gibt die Magnetisierungsrichtung der Schicht an und \mathbf{E} ist die Polarisationssebene des polarisierten Laserlichtes. \mathbf{R}_N ist die regulär reflektierte Amplitude des Feldes und \mathbf{R}_K die durch Lorentzkraft hergerufene magneto-optische Amplitude. Nach Schäfer.⁶⁶

Beim longitudinalen Effekt liegt die Magnetisierungsrichtung parallel zur Einfallsebene des Lichtes und der Probenoberfläche (Pfeile in Abb. 3.3a und b). Je nachdem, ob die Polarisationssebene \mathbf{E} senkrecht oder parallel zu der Einfallsebene ausgerichtet ist, wird in longitudinal \perp oder longitudinal \parallel unterschieden. Im polaren Fall ist die Magnetisierungsrichtung parallel zur Oberflächennormalen der Probe. Bei einer parallelen Ausrichtung der Polarisationssebene zur Einfallsebene spricht man von polar \parallel (Abb. 3.3c). Für die transversale Orientierung ist die Magnetisierungsrichtung senkrecht zur Einfallsebene des Lichtes (Abb. 3.3d).

In der vorliegenden Arbeit wurden Messungen mit dem longitudinalen Kerr-Effekt durchgeführt (Magneto-optischer Kerr-Effekt, Moke). Das Laserlicht wird durch den Glan-Laser Pola-

risator linear polarisiert und anschließend mit einer Linse auf die Probenoberfläche fokussiert. Der Fokus hat einen Durchmesser von < 3 mm. Der zum Polarisator senkrecht stehende Analysator löscht die normal reflektierte Komponente \mathbf{R}_N nahezu aus. Die verbleibende Intensität des Laserlichtes, die proportional zur Kerr-Amplitude \mathbf{R}_K und damit zur Komponente der Probenmagnetisierung \mathbf{M} in Feldrichtung ist, wird auf einer Photodiode detektiert. Zusätzlich kann die [100]-Kante des Si-Wafers bezogen auf das externe Magnetfeld in der Schichtebene rotiert werden. Damit können der Einfluss der Kristallorientierung und somit Rückschlüsse auf die magnetische Anisotropie in Abhängigkeit von Zusammensetzung und Struktur untersucht werden. Die Messungen wurden an der Ruhr-Universität Bochum von A. Alexandrakis in der Arbeitsgruppe von A. Ludwig durchgeführt.

Magnetostruktionsmessungen

Bei vielen Materialien hängt die Höhe und das Vorzeichen der Magnetostruktion von der kristallographischen Richtung ab. Für Einkristalle werden in der Regel die Sättigungsmagnetostruktionskonstante λ für die $\langle 100 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -Richtungen angegeben. Dünne Schichten würden die gleichen Eigenschaften wie Massivproben zeigen, wenn sie nicht auf einem Substrat (hier MgO) gebunden wären. Ein solcher Schicht-Substrat-Verbund reagiert auf ein externes Magnetfeld mit Durchbiegung. Nach du Trémolet de Lacheisserie und Peuzin kann man den Biegebalken in zwei eindeutig, magnetisch gesättigte Zustände bringen.⁴⁶ Dabei liegt das externe Magnetfeld immer in der Schichtebene, entweder parallel oder senkrecht zur langen Seite des Biegebalkens. Aus der Differenz der Durchbiegung (D_{\parallel} und D_{\perp}) kann anschließend die Sättigungsmagnetostruktion berechnet werden. Da aber die Schicht an das Substrat gebunden ist, fällt die Dehnung deutlich geringer aus als für Massivproben. Für den Regelfall, dass die Schicht deutlich dünner als das Substrat ist, ist es präziser den magnetoelastischen Kopplungskoeffizienten $b^{y,2}$ anzugeben. Damit wird die magnetostruktive Spannung in der Schicht beschrieben, die beim Auf- oder Ummagnetisieren entsteht:

$$b^{y,2} = \frac{1}{3} \cdot \frac{D_{\parallel} - D_{\perp}}{l^2} \cdot \frac{d_{Sub}^2}{d_{Sch}} \cdot \frac{E_{Sub}}{1 + \nu_{Sub}} \quad (3.8)$$

Dabei gehen nur elastische Konstanten des Substrats ein (E-Modul E_{Sub} und Querkontraktionszahl ν_{Sub}) und keine Konstanten der Schicht. Die anderen Größen sind die freie Länge l des Biegebalkens sowie die Dicken d von Substrat und Schicht. Mit den elastischen Kennwerten der Schicht kann b in λ umgerechnet werden. Da für Fe-Pd die elastischen Konstanten stark abhängig von Struktur, Zusammensetzung und Temperatur sind, wird hier nur b angegeben.

Die Messungen erfolgten durch C. Kirchhof an der Universität Kiel in der Arbeitsgruppe von E. Quandt. Bei der Biegebalken-Methode wird der Laserstrahl von der Spitze des einseitig eingespannten Biegebalkens reflektiert (Abb. 3.4). Durch Anlegen eines äußeren Magnetfeldes wird der Balken durchgebogen und der Grad der Verbiegung bestimmt. Aufgrund der Geometrie des Messaufbaus wird die Durchbiegung über den Winkel α ermittelt, wobei $\tan \alpha \approx D/l$ ist und für kleine Winkeländerungen $\tan \alpha = \alpha$ gilt. So wird b jeweils für die parallele und die senkrechte Anordnung berechnet.

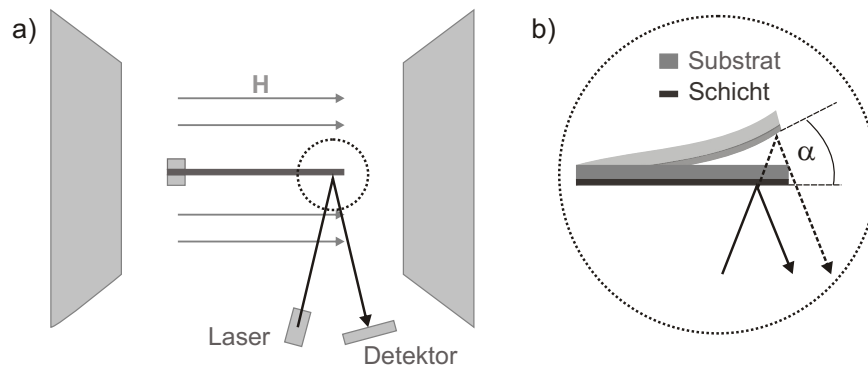


Abbildung 3.4: a) Schematischer Aufbau der Messapparatur zur Bestimmung des magnetoelastischen Kopplungskoeffizienten. b) Vergrößerung der freien Seite des Biegebalkens vor und während der Durchbiegung. Der Biegebalken, bestehend aus Substrat und Schicht, wird im Magnetfeld durchgebogen und die Ablenkung mittels eines Laserstrahls an der Spitze des Biegebalkens über einen Detektor bestimmt. Der Biegebalken kann sowohl parallel zum Magnetfeld als auch senkrecht dazu ausgerichtet werden.

4 Dünne kohärente Fe-Pd- und Fe-Pd-Cu-Schichten

Ein Ziel dieser Arbeit ist es, die magnetischen Eigenschaften der Legierungen Fe-Pd-X durch Variation der Struktur zu beeinflussen. Dabei stehen die Eigenschaften ungeordneter Fe-Pd-X-Schichten im Vordergrund, die durch Schichtabscheidung bei Raumtemperatur hergestellt werden können. Um Eigenschaften ähnlich denen von Einkristallen zu erreichen, sind kohärente Schichten notwendig. Frühere Arbeiten von Buschbeck u. a.²⁰ zeigten, dass durch unterschiedliche Gitterparameter des Substrats eine Verzerrung der Fe-Pd-Einheitszelle in dünnen Fe₇₀Pd₃₀-Schichten erreicht werden kann. Diese Verzerrung bleibt auch bei einer Schichtdicke von 50 nm erhalten und hat somit Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften.

In diesem Kapitel werden Zwischenschichten mit unterschiedlicher Kristallstruktur und/oder verschiedenen Gitterparametern verwendet, die zu einer großen Dehnung der Einheitszelle führen. Des Weiteren werden die Auswirkungen des Zulegierens von Cu als drittes Element auf das Wachstumsverhalten näher untersucht. Dabei wird ein Ansatz aus dem Stahlbereich verwendet. Durch Zugabe eines Legierungselements mit der gleichen Kristallstruktur wie der *kfz*-Austenit, erweitert sich der Austenitbereich (sogenannter γ -Öffner). Im vorliegenden Fall wird Cu mit einer *kfz*-Struktur verwendet, um den Austenit in Fe-Pd zu stabilisieren. Die möglichen Ursachen für die großen Dehnungen sowie der Einfluss auf die Elektronenstruktur und die magnetischen Eigenschaften wie Curie-Temperatur, spontane Polarisierung, magnetokristalline Anisotropie und Magnetostriktion werden ebenfalls diskutiert.

4.1 Tetragonale Verzerrung entlang des Bain-Pfades

4.1.1 Kristallstruktur

Die Fe₇₀Pd₃₀-Schichten wurden mittels magnetfeldunterstützter Kathodenzerstäubung bei Raumtemperatur hergestellt. Als Substrat wurde einkristallines MgO(001)[100] verwendet. Die Abscheidung erfolgte auf verschiedenen epitaktisch gewachsenen Zwischenschichten. Der nomi-

nelle Schichtaufbau ist: MgO/50 nm Zwischenschicht/ 50 nm Fe₇₀Pd₃₀. Als Zwischenschichten wurden *krz*-Metalle (W, Fe, Cr), ein *hex*-Metall (Co) und *kfz*-Metalle (Pt, Pd, Ir, Rh, Cu) verwendet. Um das epitaktisches Wachstum der *hex*- und *kfz*-Zwischenschichten sowie die Adhäsion zu verbessern, wurde auf dem Substrat zuerst eine 5 nm dünne Cr-Schicht abgeschieden. Die Dicke der Zwischenschichten wurde so gewählt, dass sie einen relaxierten Gitterparameter aufweist. Die Röntgendiffraktogramme der 50 nm Fe₇₀Pd₃₀-Schichten auf den oben genannten Zwischenschichten sind in Abb. 4.1 dargestellt.

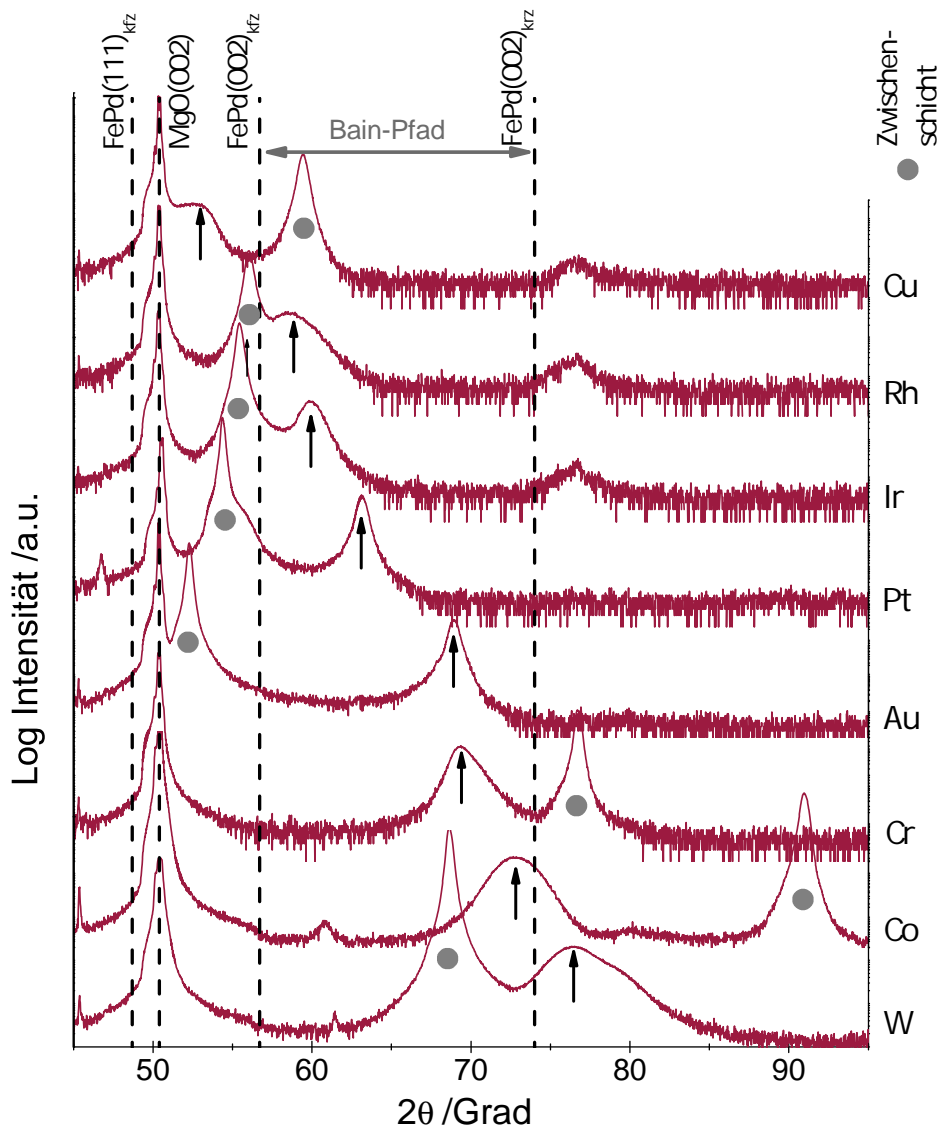


Abbildung 4.1: Röntgendiffraktogramme von Fe₇₀Pd₃₀-Schichten auf verschiedenen Zwischenschichten. In Abhängigkeit vom Gitterparameter der Zwischenschicht (Kreise) verschiebt sich der {002}-Reflex von Fe₇₀Pd₃₀ (Pfeil). Es ist zu sehen, dass die Grenzen des Bain-Pfades zu beiden Seiten – {002}_{kfz} und {002}_{krz} – überschritten werden.

Der Bain-Pfad liegt im Bereich von $56,7^\circ < 2\theta < 74^\circ$ und wird durch die $\{002\}$ -Reflexe^a der *kfz*- und *krz*-Struktur begrenzt. Die Literaturwerte für die *kfz*-Struktur von $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ wurden von Cui u. a.²⁶ übernommen. Da die *krz*-Struktur für ungeordnetes $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ in Massivproben nicht existiert, wurde der Gitterparameter unter der Annahme eines konstanten Volumens der Einheitszelle berechnet. In den Röntgendiffraktogrammen werden sowohl vom MgO-Substrat als auch von der Cr-Haftschrift $\{002\}$ -Reflexe beobachtet. Von den *krz*- und *kfz*-Zwischenschichten wird ebenfalls nur der $\{002\}$ -Reflex detektiert. Beim *hex*-Co beobachtet man den $\{2\bar{1}0\}$ -Reflex. Alle $\{002\}$ -Reflexe der Zwischenschichten sind in Abb. 4.1 durch Kreise markiert. Den $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schichten kann ein intensiver $\{002\}$ -Reflex zugeordnet werden (markiert durch Pfeile). In Abhängigkeit von der Zwischenschicht variiert die Reflexposition. Es ist deutlich zu sehen, dass die *krz*- und *kfz*-Grenzen des Bain-Pfades zu beiden Seiten überschritten werden. Für die W-Zwischenschicht liegt der $\{002\}$ -Reflex von $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ rechts von der theoretisch berechneten *krz*-Grenze, für die Cu-Zwischenschicht links von der *kfz*-Grenze.

Die Verschiebung des $\{002\}$ -Reflexes von $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ zu kleineren Winkeln (von W zu Cu) weist darauf hin, dass der Netzebenenabstand parallel zur Substratnormalen und damit der Gitterparameter senkrecht zum Substrat größer werden. Untersuchungen von Buschbeck u. a.²⁰ zeigten, dass weder eine Änderung der Zusammensetzung noch Entmischungen, sondern eine tetragonale Verzerrung der $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Einheitszelle das Verhalten innerhalb der Grenzen des Bain-Pfades erklärt.

Zur Charakterisierung der Textur wurden für die jeweilige $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schicht die Polfigur des $\{111\}_{\text{tfz}}$ -Reflexes bestimmt. In Abb. 4.2 sind diese für die $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schichten auf W-, Co-, Au-, Pt-, Ir und Cu-Zwischenschichten dargestellt. Aufgrund der vierzähligen Symmetrie des MgO-Substrats wird nur ein Quadrant gezeigt. Die Intensität beim Winkel von $\Phi = 0^\circ$ und $\Psi = 0^\circ$ wird durch eine Überlagerung mit dem $\{002\}$ -Reflex des MgO-Substrats verursacht. In allen Polfiguren wird ein relativ scharfer Pol bei $\Phi = 45^\circ$ beobachtet, was auf eine gute Epitaxie der $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schicht hindeutet.

In Abhängigkeit vom Gitterparameter der Zwischenschicht verschiebt sich der $\{111\}$ -Pol der $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schichten zu höheren Ψ -Werten. Für $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ auf W wird der Pol bei $\Psi = 44^\circ$, auf Au bei $\Psi = 47^\circ$ und auf Ir bei $\Psi = 54^\circ$ beobachtet. Im Fall der Schicht auf Cu beträgt Ψ sogar 57° . Dabei entspricht der Winkel Ψ aus der $\{111\}_{\text{tfz}}$ -Polfigur dem Winkel zwischen der $\{111\}_{\text{tfz}}$ -Ebene der Fe-Pd-Einheitszelle und der (001)-Ebene des MgO-Substrats.

Die Orientierung der Fe-Pd-Einheitszelle ist bezüglich des MgO-Substrats unabhängig von der verwendeten Zwischenschicht. In der *tfz*-Schreibweise sind die Kristallachsen in der Schicht-

^aBeugung 2. Ordnung des $\{001\}$ -Reflex

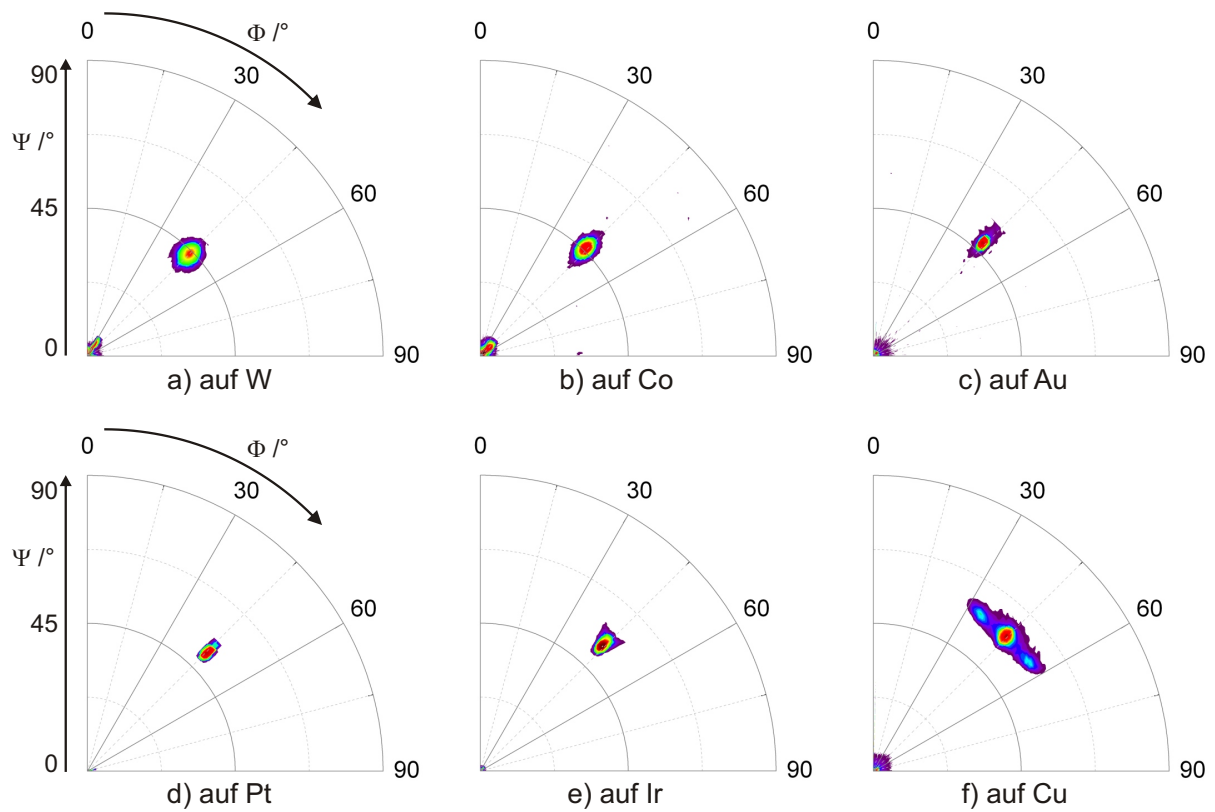


Abbildung 4.2: Ein Quadrant der $\{111\}_{\text{tfz}}$ -Polfiguren von $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ auf verschiedenen Zwischenschichten. In Abhängigkeit vom Gitterparameter der Zwischenschicht verschiebt sich der Pol der $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schichten zu höheren Ψ -Werten. Die Intensität beim Winkel von $\Phi = 0^\circ$ und $\Psi = 0^\circ$ gehört zum $\{002\}$ -Reflex des MgO-Substrats.

ebene von $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ immer parallel zu den Kanten der MgO-Einheitszelle (Abb. 4.3). Anhand der Texturmessungen kann die Orientierungsbeziehung der Schichten zum Substrat wie folgt angegeben werden:

$$\text{MgO}(001)[100] \parallel \text{krz-Zwischenschicht } (001)[110] \parallel \text{Fe-Pd}_{\text{tfz}}(001)[100]$$

$$\text{MgO}(001)[100] \parallel \text{kfz-Zwischenschicht } (001)[100] \parallel \text{Fe-Pd}_{\text{tfz}}(001)[100]$$

$$\text{MgO}(001)[100] \parallel \text{hex-Zwischenschicht } (2\bar{1}0)[001] \parallel \text{Fe-Pd}_{\text{tfz}}(001)[100]$$

Da der Kippwinkel Ψ aus der $\{111\}_{\text{tfz}}$ -Polfigur dem Winkel zwischen der $\{111\}_{\text{tfz}}$ -Ebene der Fe-Pd-Einheitszelle und der (001)-Ebene des MgO-Substrats entspricht (siehe Abb. 4.3), kann mit der geometrischen Beziehung $\tan \Psi / \sqrt{2}$ die tetragonale Verzerrung $c/a|_{\text{tfz}}$ der Fe-Pd-Einheitszelle berechnet werden. Die so berechneten Werte für die tetragonale Verzerrung $c/a|_{\text{tfz}}$ werden mit denen aus θ - 2θ -Messungen verglichen. Dazu werden in θ - 2θ -Messungen aus den $\{002\}_{\text{tfz}}$ - und den $\{111\}_{\text{tfz}}$ -Reflexen die Gitterparameter a_{tfz} und c_{tfz} bestimmt. Mithilfe der Gitterparameter wird ebenso die tetragonale Verzerrung bestimmt. Diese Verzerrungen stimmen mit den

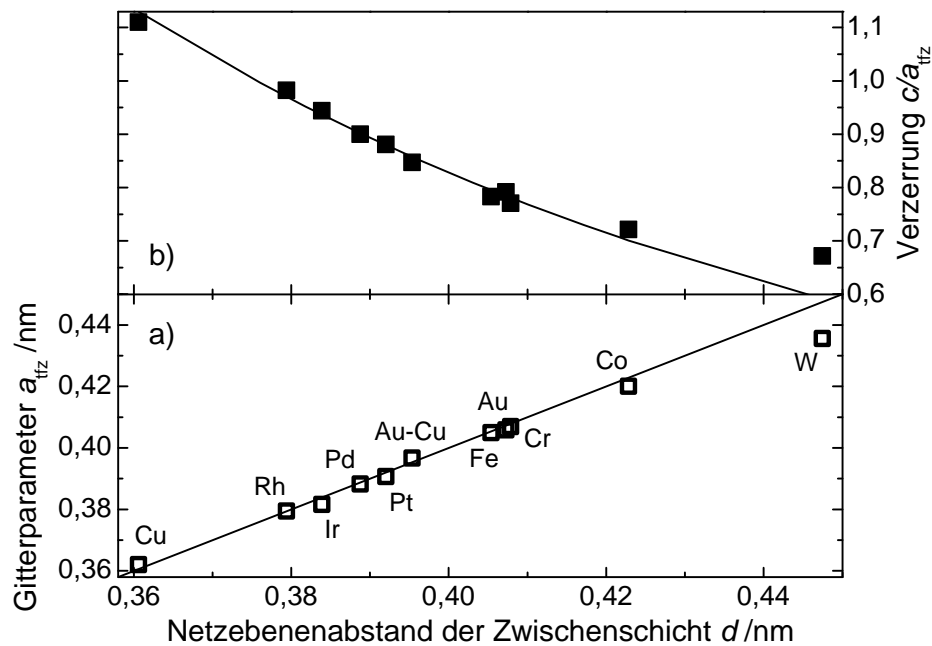


Abbildung 4.4: a) Gitterparameter in der Schichtebene a_{tz} der $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schichten als Funktion des Netzebenenabstandes der Zwischenschichten. Die durchgezogene Linie entspricht einem kohärenten Schichtwachstum, bei dem die Gitterparameter von $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ und Zwischenschicht in der Ebene identisch sind: $a_{tz} = d$. b) Die tetragonale Verzerrung der $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Einheitszelle geht weit über die Grenzen des Bain-Pfades ($0,71 \leq c/a|_{tz} \leq 1$) hinaus.²¹ Die durchgezogene Linie zeigt den Verlauf unter der Annahme eines konstanten Volumens der Einheitszelle.

Zellvolumen analog zum Experiment konstant bleibt. Weitere Details zu diesen Berechnungen sind bei Kauffmann-Weiss u. a.²¹ und Gruner u. a.³⁶ zu finden.

DFT-Rechnungen zu ungeordneten Fe-Pd-Systemen erforderten bisher immer ideale Gitterpositionen der Atome.^{20,34} Diese wurden im Rahmen der Näherung zur analytischen Modellierung von Unordnung (coherent potential approximation, CPA) durchgeführt. Bei dieser Näherung wird die Wechselwirkung der Elektronen um ein Atom A mit den Elektronen auf dem durch verschiedene Atomsorten besetzten Nachbarplatz B durch eine gemittelte Wechselwirkung ersetzt. Alle Atomsorten auf Platz B müssen dabei auf derselben Gitterposition sitzen. Dadurch ist eine Gitterrelaxation nicht möglich. Die berechnete Energiekurve bei idealen Gitterpositionen der Fe- und Pd-Atome weist einen flachen Verlauf mit einem globalen Minimum für kfz auf (Vierecke in Abb. 4.5). Im Gegensatz dazu verlaufen die Energiekurven für die reinen Elemente, Fe und Pd, steiler.^{71,72} Diese Rechnungen zeigen, dass epitaktisches Wachstum relativ dicker Schichten in den Grenzen des Bain-Pfades energetisch möglich ist. Diese tetragonale Verzerrung kostet kaum elastische Verzerrungsenergie. Fehlpassungsversetzungen, die zusätzliche Energie kosten, müs-

sen daher nicht eingebaut werden und hohe kritische Schichtdicken sind entsprechend möglich. Jenseits der Grenzen des Bain-Pfades wird ein starker Anstieg in der Energie beobachtet, was eine deutlich geringere kritische Schichtdicke für epitaktisches Wachstum erwarten lässt.

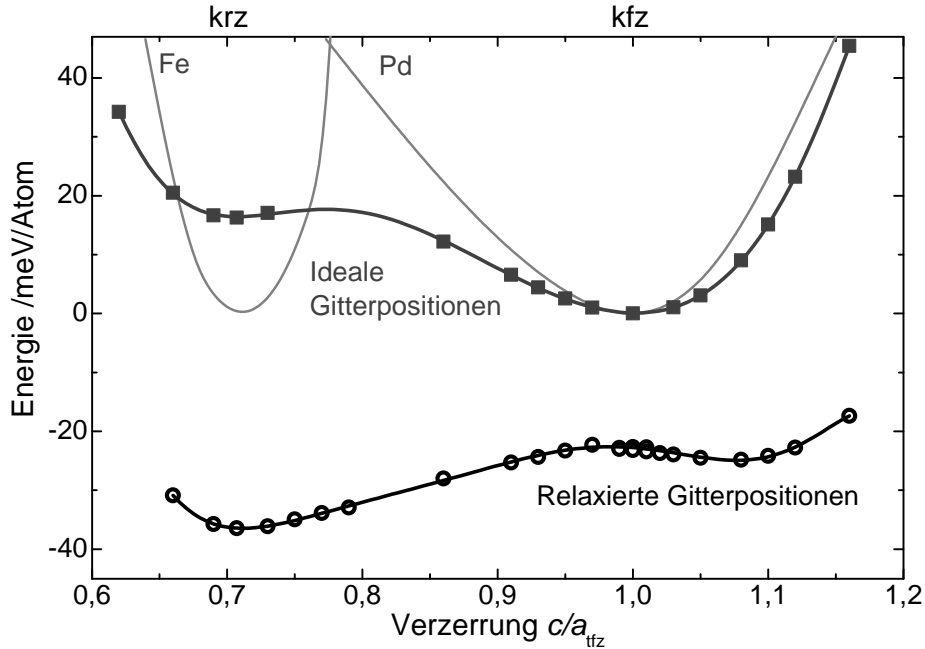


Abbildung 4.5: Die mittels der Dichtefunktionaltheorie berechnete Energiekurve für eine ungeordnete $\text{Fe}_{68}\text{Pd}_{32}$ -Legierung in Abhängigkeit der tetragonalen Verzerrungen.²¹ Für ideale Gitterpositionen der Atome wird ein globales Minimum bei kfz beobachtet (Vierecke). Relaxierte Gitterpositionen verschieben das globale Minimum zu krz (Kreise) und führen zu einem weiteren lokalen Minimum jenseits des Bain-Pfades ($c/a|_{\text{tfz}} = 1,08$). Im Gegensatz dazu sind die Energiekurven der reinen Elemente Fe und Pd deutlich steiler.^{71,72}

Erlaubt man in den DFT-Supercellenrechnungen leichte Abweichungen von den idealen Gitterpositionen ändert sich der Kurvenverlauf. Relaxierte Gitterpositionen verschieben das globale Minimum zu krz (Kreise in Abb. 4.5) und führen zur Bildung eines weiteren lokalen Minimum jenseits des Bain-Pfades ($c/a|_{\text{tfz}} = 1,08$). Diese Abweichung entsteht durch die deutlich unterschiedlich großen Fe- und Pd-Atome, die zu lokalen Verschiebungen führen und somit die Gesamtenergie verringern. Da die krz -Struktur weniger nächste Nachbarn hat als die kfz -Struktur, stehen mehr Freiheitsgrade für Gitterrelaxation zur Verfügung. Somit wird die Energie für die krz -Struktur stärker abgesenkt als für die kfz -Struktur. Der neue Grundzustand krz stimmt gut mit Experimenten an Massivproben überein.²⁵ Der geringe Unterschied zwischen den elastischen Energien für die krz - und die kfz -Struktur von 17 meV/Atom erlaubt ein gedehntes epitaktisches Wachstum auch für dickere $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schichten. Auf das zusätzliche lokale Minimum bei $c/a|_{\text{tfz}} > 1$ wird in Abschnitt 4.2 näher eingegangen.

Wachstum auf Zwischenschichten mit *hex*-Struktur

Im vorherigen Abschnitt wurde gezeigt, dass die Orientierung der $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Einheitszelle bezüglich des MgO-Substrats unabhängig von der verwendeten Zwischenschicht ist. Die Kanten der *tfz*-Einheitszelle sind stets parallel zu den Kanten der MgO-Einheitszelle (vgl. Abb. 4.3). Für $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schichten auf Zwischenschichten mit einer kubischen Struktur werden die beiden Gitterparameter in der Schichtebene a_{tfz} von der kubischen Symmetrie der Zwischenschicht vorgegeben und ermöglichen so epitaktisches Wachstum. Bei einer Zwischenschicht mit *hex*-Struktur ist diese Randbedingung nicht mehr gegeben.

Im vorliegenden Fall wächst die Co-Zwischenschicht mit der *c*-Achse in der Schichtebene auf und die $(2\bar{1}0)$ -Ebene ist parallel zur (001) -Ebene des MgO-Substrats. Die $(2\bar{1}0)$ -Ebene weist keine quadratische Symmetrie auf. Die beiden Kanten setzen sich aus der *c*-Achse (0,409 nm) und der Flächendiagonalen (0,434 nm) zusammen. Der Längenunterschied in den Kanten beträgt ca. 6%. Dieser Unterschied führt dazu, dass in der (101) -Polfigur vom Co eine Aufspaltung des Pols von ca. 4° zu sehen ist (siehe Anhang B). In der $\{111\}_{\text{tfz}}$ -Polfigur der 50 nm $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schicht (Abb. 4.2b) auf dem Co ist keine Aufspaltung zu sehen. Die Halbwertsbreite des Pols in Ψ -Richtung ist lediglich etwas breiter als z. B. für eine $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schicht auf Au. Nahe der Grenzfläche zur Co-Zwischenschicht scheint sich die Fe-Pd-Einheitszelle orthorhombisch zu verzerren. Die beiden Achsen in der Schichtebene sind nicht mehr gleich lang. Ab wenigen Nanometern relaxiert diese Struktur jedoch zu einer *krz*-Struktur, da die Verzerrungsenergie für eine orthorhombische Struktur zu hoch scheint. Die *krz*-Einheitszelle weist dennoch eine definierte Orientierungsbeziehung zum Substrat und zur Zwischenschicht auf. Die flache Energiekurve für Fe-Pd ermöglicht damit epitaktisches Wachstum auf Zwischenschichten mit leicht unterschiedlichen Gitterparametern in der Schichtebene. Diese neue Erkenntnis erweitert den Rahmen möglicher Verzerrungszustände im Fe-Pd-System.

4.1.2 Elektronenstruktur

Im vorherigen Abschnitt konnte durch Röntgendiffraktometrie gezeigt werden, dass die Kristallstruktur des Fe-Pd durch Variation des Gitterparameters der Zwischenschicht gezielt eingestellt werden kann. Die Struktur hat wiederum Auswirkungen auf die elektronischen Eigenschaften (Bandstruktur). Verschiedene atomare Abstände bei unterschiedlichen tetragonalen Verzerrungen führt zu einer Veränderung der Energiezustände der Elektronen. Mittels Spektroskopie kann im Vergleich zum Röntgen die elektronische Struktur bestimmt werden. Dazu wurden 40 nm $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schichten auf verschiedenen Zwischenschichten ($0,71 < c/a|_{\text{tfz}} < 1$) mittels hoch-

energetischer Röntgenphotoelektronenspektroskopie untersucht^b. Im Vergleich zu anderen Spektroskopiemethoden beträgt die Informationstiefe bei HAXPES bis zu 20 nm. Damit wird nicht nur die Probenoberfläche, sondern fast über das gesamte Probenvolumen gemessen. Der Vorteil gedehnter epitaktischer Schichten gegenüber Massivproben ist, dass verschiedene $c/a|_{\text{tfz}}$ -Verhältnisse ohne eine Veränderung der Temperatur untersucht werden können. Manche dieser Übergangsstrukturen können in Massivproben gar nicht stabilisiert werden. Das hat zur Folge, dass man die elektronische Struktur der jeweiligen Kristallstruktur bei ein und der selben Zusammensetzung und Temperatur bestimmen kann.

Das mittels hochenergetischer Strahlung gemessene Spektrum an verschiedenen Rumpfniveaus ermöglicht eine Bestimmung der Spin-Bahn-Aufspaltung sowie der Wechselwirkung der Valenzelektronen mit den freien Kernniveaus. Die Spektren für das Fe-2*p*-Rumpfniveau bei verschiedenen tetragonalen Verzerrungen der Fe-Pd-Einheitszelle sind in Abb. 4.6 dargestellt. Es ist eine Spin-Bahn Aufspaltung des Fe-2*p*-Zustandes in $2p_{1/2}$ und $2p_{3/2}$ zu erkennen, wobei die Aufspaltung ca. $\Delta_{\text{sp}} \approx 13 \text{ eV}$ beträgt. Zusätzlich ist in allen gemessenen Spektren eine weitere Aufspaltung ΔE_{WW} für den Fe- $p_{3/2}$ -Zustand sichtbar (Vergrößerung in Abb. 4.6). Mit größer werdendem $c/a|_{\text{tfz}}$ -Verhältnis der Fe-Pd-Einheitszelle vergrößert sich diese Aufspaltung ΔE_{WW} von 0,7 eV auf 1 eV.

Diese zusätzliche Aufspaltung im $2p_{3/2}$ -Rumpfniveau von $\Delta E_{\text{WW}} \approx 1 \text{ eV}$ wird auch in vielen Heusler-Legierungen beobachtet. Sie wird dort durch eine starke Austauschwechselwirkung zwischen Löchern nahe am Kern (core hole) und der offenen Valenzschale hervorgerufen. In Mn-basierten Heusler-Legierungen besteht diese Wechselwirkung zwischen den Spins der lokalen 3*d*-Mn-Elektronen und einem 2*p*-Loch in der Nähe des Kerns. Das Aufspalten aufgrund der Wechselwirkungen deutet somit auf das Vorhandensein von lokalen 3*d*-Mn magnetischen Momenten hin.^{73–75}

Für ungeordnete Fe-Pd-Legierungen gibt es bisher keine Messungen oder Rechnungen für die Ursache dieser Aufspaltung. Diese ersten Messungen motivieren zu Rechnungen, um zu überprüfen, ob auch in ungeordneten Legierungen eine Wechselwirkung zwischen den Löchern nahe am Kern (hier 2*p*) und den *d*-Zuständen angenommen werden kann. Des Weiteren scheint der Einfluss der Struktur einen Einfluss auf die Größe der Wechselwirkung zu haben. Die Änderung der Abstände der nächsten Nachbarn im Gitter hat einen Einfluss auf die Stärke der Wechselwirkungen.

Im nächsten Schritt wurde die Valenzelektronendichte von Fe₇₀Pd₃₀ mittels Valenzbandspektroskopie an Fe-*d* und Pd-*d* untersucht. In Abb. 4.7 sind die Valenzbandspektren für drei ver-

^bDie Messungen wurden am Spring-8 JASRI in Japan von den Gruppen um G. Fecher (Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe, Dresden) und K. Kobayashi (Spring-8) durchgeführt

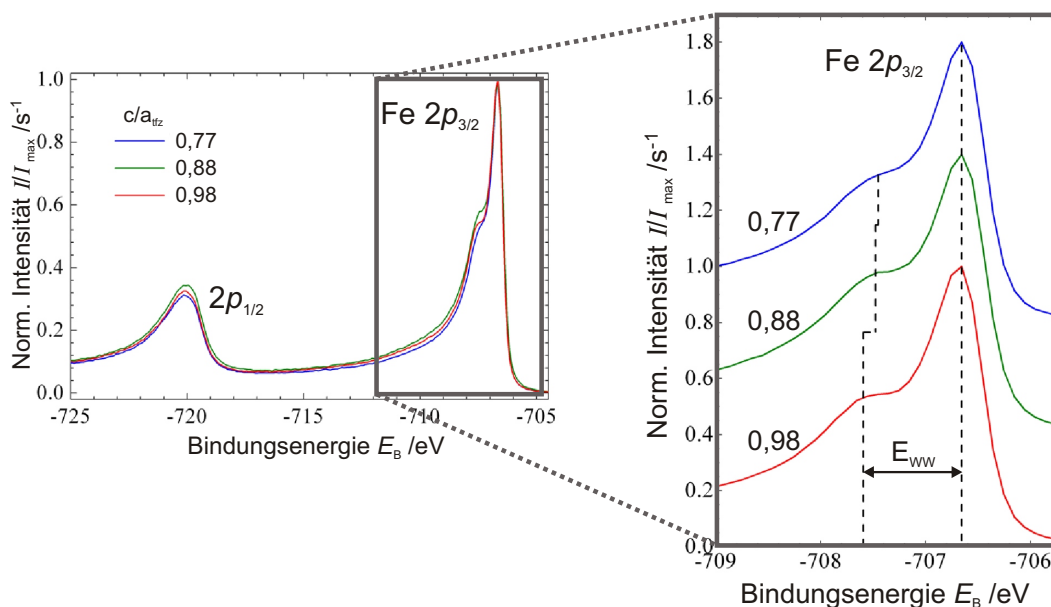


Abbildung 4.6: Röntgenphotoelektronenspektren des Fe-2p Rumpfniveaus von Fe₇₀Pd₃₀ für verschiedene tetragonale Verzerrungen ($0,71 < c/a_{\text{tfz}} < 1$) in Abhängigkeit der Bindungsenergie. Neben der Spin-Bahn-Aufspaltung des 2p Zustandes ist eine zusätzliche Aufspaltung aufgrund der Austauschwechselwirkung ΔE_{WW} sichtbar. Durch die Verzerrung der Fe₇₀Pd₃₀-Einheitszelle vergrößert sich ΔE_{WW} von 0,7 eV auf 1 eV.

schiedene Anregungsspannungen (3 keV, 6 keV und 8 keV) für Schichten auf einer Cr- und einer Rh-Zwischenschicht dargestellt. Mit diesen Zwischenschichten können tetragonale Verzerrungen der Fe₇₀Pd₃₀-Einheitszelle nahe den Grenzen des Bain-Pfades für krz und kfz eingestellt werden. Mittels unterschiedlicher Anregungsspannungen kann überprüft werden, ob die gemessenen Spektren z. B. durch Auger- oder Photo-Elektronen entstehen. In Abb. 4.7 sind deutlich Unterschiede für die Anregungsspannungen sowie für beide Zwischenschichten erkennbar. Der Unterschied bei Variation der Anregungsspannung wird durch verschiedene Anteile der partiellen Photoionisationsquerschnitte der Elektronen hervorgerufen. Beispielsweise sinkt mit größer werdender Energie die Anregung von d -Elektronen schneller als für s - oder p -Elektronen. Demzufolge ist der Beitrag von d -Elektronen bei geringerer Anregungsspannung größer.

Um den Unterschied zwischen kfz und krz in Abhängigkeit von der Bindungsenergie quantitativ zu bestimmen, werden die gemessenen Spektren auf der Cr- und der Rh-Zwischenschicht bei 8 keV Anregungsspannung in Abb. 4.8 zum Vergleich gegeneinander aufgetragen sowie die Differenz gebildet. Es ist ein Unterschied bei einer Bindungsenergie von -2,5 eV zu sehen. Die Fe₇₀Pd₃₀-Schicht nahe der kfz -Struktur weist höhere Intensitäten auf als die Schicht nahe der

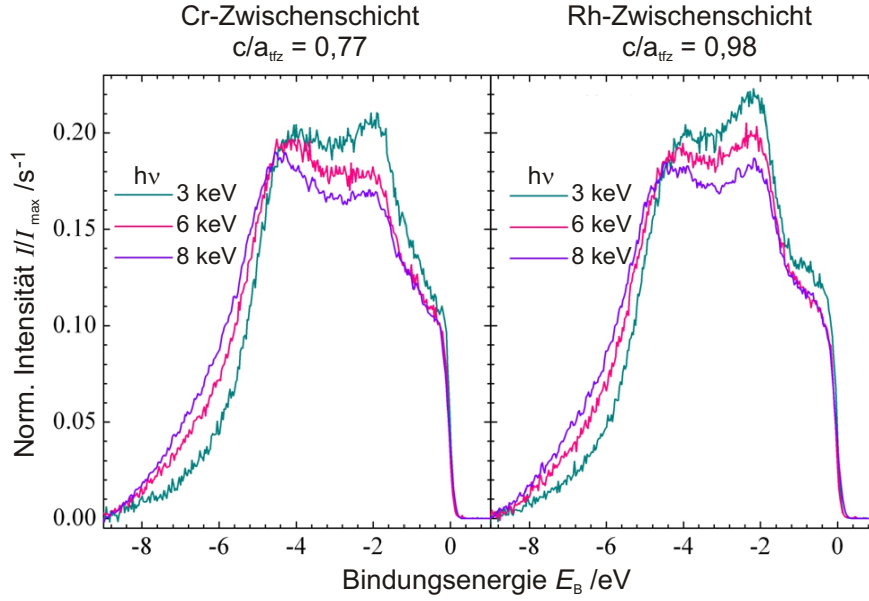


Abbildung 4.7: Valenzbandspektren von $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ auf einer Cr- ($c/a_{\text{tiz}} = 0,71$) und einer Rh-Zwischenschicht ($c/a_{\text{tiz}} = 0,98$) in Abhängigkeit von der Bindungsenergie bei verschiedenen Anregungsspannungen (3 keV, 6 keV und 8 keV).

krz-Struktur. Bei der Fermi-Energie ($E_B = 0 \text{ eV}$) ist kaum ein Unterschied für beide Strukturen messbar.

Um eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten geben zu können, werden Rechnungen von M. E. Gruner (Uni Duisburg) zur Zustandsdichte für *krz*- und *kfz*-Strukturen herangezogen. Details zu den Berechnungen werden von Gruner u. a.³⁶ gegeben. Bei diesen Berechnungen wurde die Zustandsdichte in Abhängigkeit von der Bindungsenergie sowohl für ideale als auch für relaxierte Gitterpositionen berechnet. Dies ist von Bedeutung, wenn man die Energielandschaft entlang des Bain-Pfades betrachtet. Wie in Abb. 4.5 zu sehen, verschiebt eine Relaxation der Atome das globale Minimum des Grundzustandes von *kfz* zu *krz*.

Zustandsdichte-Rechnungen von Gruner u. a.⁷⁶ mit idealen Gitterpositionen für *krz* zeigen, dass bei Fe-reichen Fe-Pd-Zusammensetzungen die Fermi-Kante nahe der Minoritäts-Spin-Pseudolücke liegt. Mit steigendem Pd-Gehalt, und damit mit steigender Valenzelektronenkonzentration, wird diese Pseudolücke im Minoritäts-*d*-Band mit Zuständen aufgefüllt, die von der Hybridisierung zwischen den Fe- und Pd-*d*-Zuständen kommen. Das Majoritäts-*d*-Band bleibt für alle Zusammensetzungen voll besetzt. Berechnungen der Zustandsdichte für eine *kfz*-Struktur zeigen ebenfalls eine Änderung des Minoritäts-Spin-Bandes. Für reines Eisen ist deutlich ein Beitrag oberhalb der Fermi-Kante zu beobachten, der von drei entarteten t_{2g} -Zuständen dominiert wird. Mit steigendem Pd-Gehalt ist dies weniger ausgeprägt und verschiebt sich zeitgleich

zur Fermi-Kante. Das Vorhandensein teilweise besetzter, entarteter Elektronenzustände oberhalb der Fermi-Kante begünstigt eine Symmetrieverringende Verzerrung des Gitters. Dieser sogenannte Band-Jahn-Teller-Effekt führt zu einem Energiegewinn, da entartete Zustände (z. B. mehrere teilweise besetzte d -Orbitale) aufspalten. Die unbesetzten Orbitale werden zu höheren Energien verschoben und die besetzten Orbitale zu niedrigeren Energien. Dies führt zu einer Absenkung der Bandenergie. Der Band-Jahn-Teller-Effekt wurde daher als elektronische Ursache für die kfz - tfz -Umwandlung in Fe-Pd vorgeschlagen.³⁴

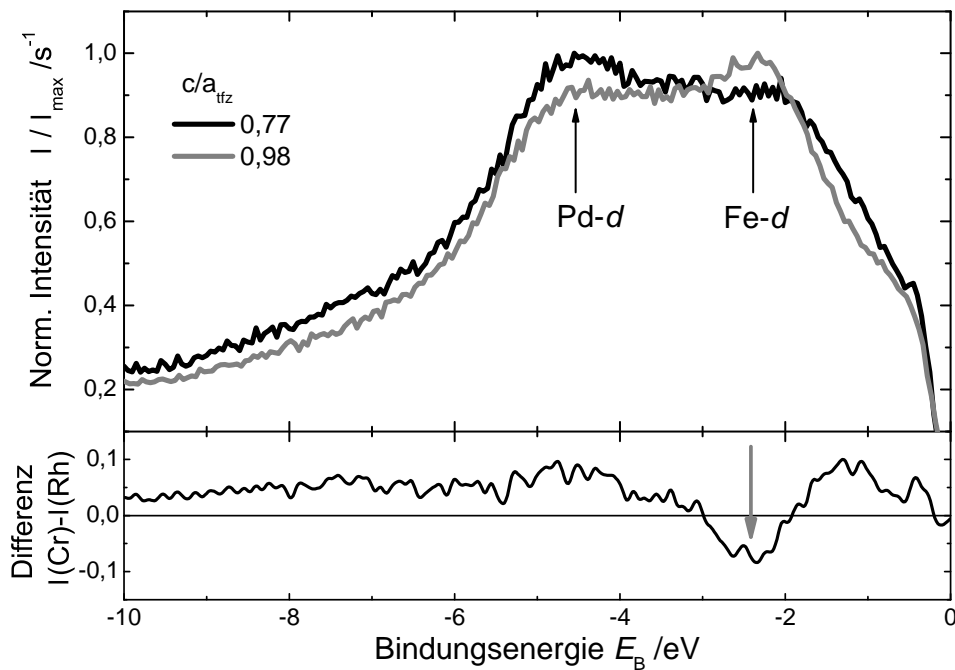


Abbildung 4.8: a) Valenzbandspektren für zwei verschiedene tetragonale Verzerrungen (auf Cr: $c/a|_{tfz} = 0,71$ und Rh: $c/a|_{tfz} = 0,98$) bei einer Anregungsspannung von 8 keV. In der Differenz (b) ist deutlich ein Unterschied bei -2,5 eV zu sehen.

Eine tetragonale Verzerrung ist nicht die einzige Möglichkeit um Energie zu gewinnen. Analog zum Band-Jahn-Teller-Effekt hat eine Relaxation bzw. Modulation des Gitters den gleichen Effekt, ähnlich wie z. B. die Phononenaufzweigung in der geordneten Legierung von Ni-Mn-Ga.^{77–79} Auch in Fe₇₀Pd₃₀ wurden Ansätze dieser Phononenaufzweigung nachgewiesen.³¹ Zusammen mit der Verschiebung des Minimums in der Energielandschaft entlang des Bain-Pfades (Abb. 4.5) kann angenommen werden, dass der Band-Jahn-Teller-Effekt eine Ursache für die kfz - tfz -Umwandlung sein kann, jedoch nicht die alleinige.

In Abb. 4.9 sind sowohl für eine krz - als auch kfz -Struktur die berechneten Zustandsdichten für ein ideales (a) und ein relaxiertes Gitter (b) aufgetragen^c. Bei der Zustandsdichte für die krz -Struktur, sowohl im idealen als auch im relaxierten Gitter, ist eine charakteristische niedrige Intensität bei ca. -2,5 eV zu sehen. Dieser “Einbruch” der Zustandsdichte in der Mitte des d -Bandes ist ein allgemeines Merkmal für krz -Übergangsmetalle.⁸⁰ Da für Fe und Pd das Majoritäts-Spin-Band gefüllt ist, liegt dieses Merkmal für beide Elemente bei derselben Bindungsenergie und ist damit besonders ausgeprägt. Für beide Strukturen ist bei der Fermi-Kante eine Verringerung der Zustandsdichte durch Relaxation zu beobachten, wobei die Änderung für kfz stärker ist. Eine vergleichbare Änderung tritt auch für eine tetragonale Verzerrung eines idealen Gitters auf (hier nicht gezeigt). Es ist zu beachten, dass bei der Fermi-Kante beide Mechanismen in Wettbewerb stehen.

Beim Vergleich der berechneten Zustandsdichten mit den gemessenen Spektren ist eine gute Übereinstimmung zu finden. Nahe der Fermi-Kante verschwindet die Differenz beider Spektren ($D = 0 \text{ s}^{-1}$). Bei einer Bindungsenergie von -2,5 eV weisen sowohl Experiment als auch Rechnungen höhere Zustandsdichten für die kfz -Struktur auf. Bei niedrigeren und höheren Bindungsenergien ist dagegen die Zustandsdichte für die krz -Struktur größer.

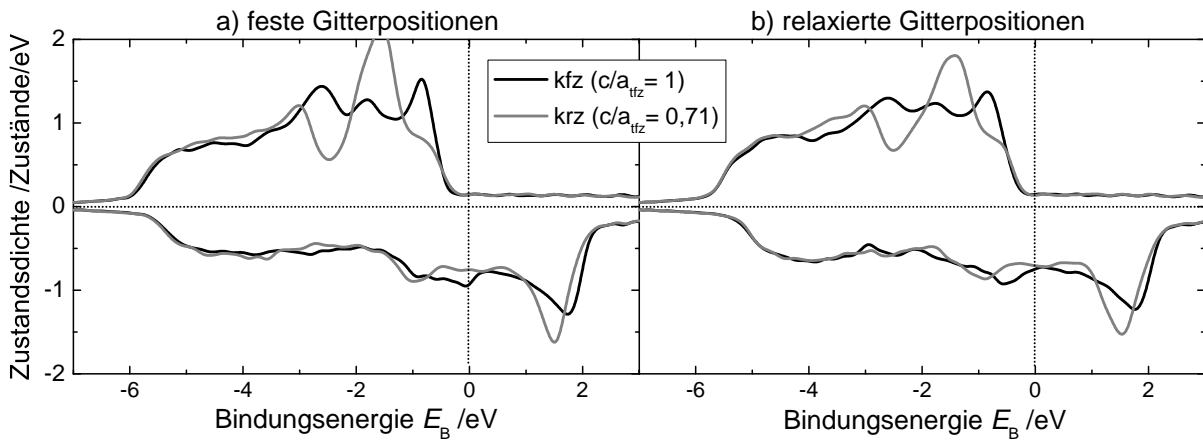


Abbildung 4.9: Berechnete Zustandsdichten einer ungeordneten $\text{Fe}_{68}\text{Pd}_{32}$ -Legierung für eine krz ($c/a|_{\text{tfz}} = 0,71$) und eine kfz ($c/a|_{\text{tfz}} = 1$) Struktur: a) ideale Gitterpositionen und b) relaxierte Gitterpositionen. Majoritäts-Spin-Zustände sind durch positive Werte dargestellt, und Minoritäts-Spin-Zustände durch negative Werte. Adaptiert von Gruner u. a.³⁶

Warum kommt es zu Atombewegungen während des Relaxierens? Beide Elemente besitzen unterschiedliche Atomradien. Ausgehend vom idealen Gitter mit einheitlichen Atomabständen

^cDie in dieser Arbeit gezeigten Zustandsdichten wurden mittels ab-initio-Simulationen von ebenen Wellen (Vienna Ab initio simulation package, VASP) in Verbindung mit der Projektor-erweiterten Ebenen Wellen(-PAW)-Methode an der TU Wien berechnet.

bewegen sich benachbarte Fe-Atome während der Relaxation aufeinander zu und Pd-Atome voneinander weg. Das hat zur Folge, dass die von Pd-Zuständen dominierten unteren d -Bandkanten beeinflusst werden. Aufgrund des größeren Abstandes für Pd-Pd-Paare verringert sich die Wechselwirkung zwischen den Pd- d -Elektronen. Das hat wiederum eine Verringerung der Breite des d -Bandes zur Folge. Die untere Kante des d -Bandes verschiebt sich in Richtung der Fermi-Energie.

4.2 Adaptive Nanozwillinge jenseits vom Bain-Pfad

Bisher sind in den $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schichten Strukturen diskutiert worden, die auch in Massivproben beobachtet werden und einer tetragonalen Verzerrung zwischen $c/a|_{\text{tfz}} = 0,71$ und $c/a|_{\text{tfz}} = 1,0$ entsprechen. Die Ergebnisse in Abb. 4.4 zeigen, dass $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schichten auf einer Cu-Zwischenschicht eine größere Verzerrung mit $c/a|_{\text{tfz}} = 1,09$ aufweisen, die deutlich jenseits der kfz -Grenze ($c/a|_{\text{tfz}} = 1,0$) des Bain-Pfades von Massivproben liegt. In den Bragg-Brentano-Messungen (Abb. 4.1) liegt der $\{002\}$ -Reflex links von der kfz -Grenze. In der Polfigur in Abb. 4.2 wird die maximale Intensität bei einem Winkel Ψ von 57° beobachtet. TEM-Untersuchungen bestätigen das epitaktische Wachstum bis zu Dicken über 100 nm und zeigen eine Fehlpasung zwischen Cu und $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ von 2 %. In der $\{111\}_{\text{tfz}}$ -Polfigur sind jedoch noch zwei zusätzliche Pole mit einer geringeren Intensität sichtbar, die weder vom MgO-Substrat noch von der Cu-Zwischenschicht stammen. Die Aufspaltung des $\{111\}$ -Pols in Φ -Richtung deutet auf eine verzwilligte tetragonale Struktur hin, bei der die tetragonalen Varianten durch $\{101\}_{\text{tfz}}$ -Zwillingsgrenzen senkrecht zur Schichtoberfläche miteinander verbunden sind.

Um das Verhalten erklären zu können, muss man sich erneut die elastische Energie anschauen. Die von M. E. Gruner mittels DFT berechnete Energiekurve entlang des Bain-Pfades in Abb. 4.5 (Abschnitt 4.1.1) zeigt einen sehr flachen Verlauf im Vergleich zu den Energien der reinen Elemente.²¹ Ein Relaxieren der Gitterpositionen führt zu einem weiteren lokalen Minimum der Energie bei $c/a|_{\text{tfz}} = 1,08$. Dieser Wert der tetragonalen Verzerrung liegt nahe dem experimentell ermittelten Wert für $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ auf der Cu-Zwischenschicht. Die Ansicht der relaxierten Gitterpositionen in Abb. 4.10b ist identisch mit einer Aufsicht auf die Schicht, d. h. die Kanten der Box sind parallel zu den MgO $[100]$ - und $[010]$ -Kanten. Die Atomanordnung in der simulierten Box weist für eine Verzerrung von $c/a|_{\text{tfz}} = 1,08$ ein auffallend regelmäßiges Zick-Zack-Muster auf. Diese Momentaufnahme zeigt mehrere Bereiche, die durch gerade Grenzen unter 45° zur Boxkante, und damit zum MgO-Substrat, getrennt werden können. Diese Grenze kann kristallographisch als eine $\{101\}_{\text{tfz}}$ -Zwillingsgrenze beschrieben werden und sieht den

adaptiven Nanozwillingen im Martensit⁸¹ und dem bekanntesten magnetischen Formgedächtnismaterial Ni-Mn-Ga.⁸² ähnlich

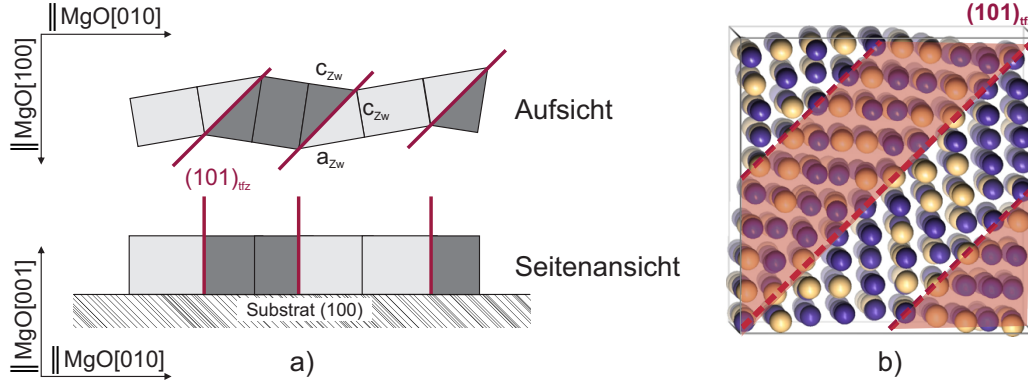


Abbildung 4.10: a) Modell der Nanozwillinge bezogen auf die Substratorientierung und b) ein zeitlicher Ausschnitt für eine tetragonale Verzerrung der Zelle von $c/a|_{\text{tfz}}=1,09$ aus den DFT-Rechnungen von M. E. Gruner. Die Nanozwillingsgrenzen sind durch rote Linien gekennzeichnet.²¹

Mit einem modifizierten geometrischen Konzept zum adaptiven Martensit kann der Energiebeitrag dieser Nanostruktur berechnet werden. Das adaptive Nanoverzwillingen reduziert die elastische Energie beim gedehnten Wachstum auf Kosten der aufzubringenden Zwillingsgrenzenenergie. Die Zwillingsgrenzen teilen Martensitvarianten mit alternierender c - und a -Achse in der Schichtebene und resultieren in einem angepassten $c/a|_{\text{ZW}}$ -Verhältnis der Zwillinge, das sich vom $c/a|_{\text{tfz}}$ -Verhältnis der Simulationsbox (entsprechend dem $c/a|_{\text{tfz}}$ aus den Röntgenuntersuchungen) unterscheidet. Geometrische Überlegungen zeigen (siehe Zusatz bei Kauffmann-Weiss u. a.²¹), dass beide tetragonale Verzerrungen – $c/a|_{\text{tfz}}$ der Simulationsbox und $c/a|_{\text{ZW}}$ – mit Gleichung 4.1 ineinander umgerechnet werden können:

$$\frac{c}{a}|_{\text{tfz}} = \sqrt{\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \left(\frac{c}{a}|_{\text{ZW}} \right)^{-2}} \quad (4.1)$$

Zusammen mit der elastischen Energie $E\left(\frac{c}{a}\right)$ und der bekannten Fläche der Zwillingsgrenzen A_{ZG} in der Simulationsbox kann die Zwillingsgrenzenenergie γ_{ZW} abgeschätzt werden:^{81,82}

$$\gamma_{\text{ZW}} = \left(E\left(\frac{c}{a}|_{\text{tfz}}\right) - E\left(\frac{c}{a}|_{\text{ZW}}\right) \right) / A_{\text{ZG}} \quad (4.2)$$

Auf atomarem Maßstab ist die Ausbildung einer Zwillingsgrenze mit einer Scherung verbunden, deren Scherwinkel mit $c/a|_{\text{tfz}}$ ansteigt. Der in Abb. 4.11 dargestellte Verlauf der Zwillingsgrenzenenergie erinnert an einen quadratischen Anstieg, wie sie im Rahmen der linear-elastischen

Theorie für die mit einer Scherung verbundene elastische Energie erwartet wird. Die absoluten Werte für γ_{Zw} sind vergleichbar mit Zwillingsgrenzenenergien in Ni-Mn-Ga^{82,83} und Ni-Ti.⁸⁴ Auch Khachatryan u. a.⁸¹ identifizierten eine adaptive Struktur im *tfz*-Fe₇₀Pd₃₀ in einem Temperaturbereich knapp unterhalb der Umwandlungstemperatur. Dafür untersuchten sie die Temperaturabhängigkeit des Gitterparameters mit dem adaptiven Konzept. Als Voraussetzung für die Bildung einer adaptiven Phasen nahmen sie eine sehr kleine Zwillingsgrenzenenergie an. Die Bildung von Zwillingen reduziert damit die Gesamtenergie, da der Betrag der eingesparten elastischen Energie den Betrag der aufzubringenden Zwillingsgrenzenenergie deutlich übersteigt.

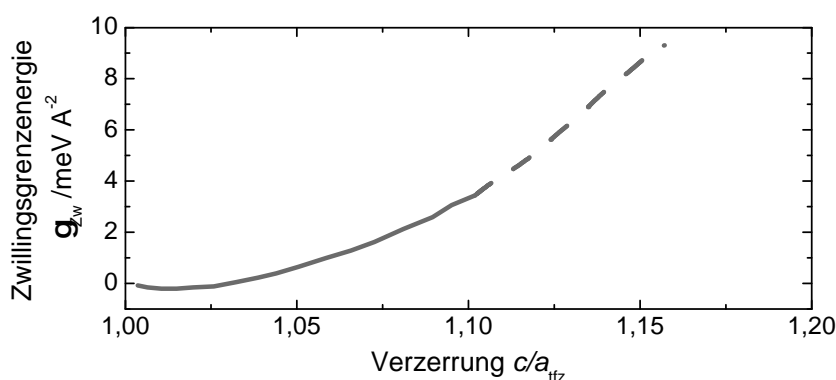


Abbildung 4.11: Zwillingsgrenzenenergie für relaxierte Gitterpositionen der Fe- und Pd-Atome unter Verwendung von Glg. 4.1. Mit zunehmender tetragonaler Verzerrung jenseits des Bain-Pfades steigt die Zwillingsgrenzenenergie γ_{Zw} an.²¹

In den DFT-Rechnungen wird der Abstand der Zwillingsgrenzen durch die Größe der Simulationsbox vorgegeben. Experimentell kann in den Schichten der Abstand aber auch größer oder kleiner sein. Ein größerer Abstand der Zwillingsgrenzen und damit eine Vergrößerung der Varianten vergrößert jedoch die Fehlpassung zu der darunter liegenden Schicht und führt zu einem Anstieg der elastischen Energie an der Grenzfläche zur Zwischenschicht. Größere Varianten erfordern somit den Einbau von Gitterfehlern. Daher wird die nanoverzwilligte Konfiguration meist als metastabile Phase gebildet.⁸⁵ Da die experimentelle Periodizität der Zwillingsgrenzen aufgrund der fest vorgegebenen Simulationsbox nicht angegeben werden kann, ist dies nur eine erste Näherung um die aufgezwungene Struktur nahe der Grenzfläche in den stark gedehnten Schichten zu beschreiben. Jedoch kann auf die zugehörige Orientierung der Zwillingsgrenzen senkrecht zum Substrat geschlossen werden (Abb. 4.10). Die anderen Orientierungen sind ausgeschlossen, da diese zu einem Durchbiegen des Substrats bzw. Ablösen der Schicht führen würden.

Neben den vielen Ähnlichkeiten zu den Massivproben zeigen die Schichten auch deutliche Unterschiede. In Massivproben wird der adaptive Martensit aufgrund elastischer Verspannungen an der Habitebene zwischen Austenit und Martensit gebildet,⁸¹ wobei die Habitebene eine irrationale Ebene ist und nur in etwa einer (101)-Ebene entspricht. Bei den gedehnten Schichten ist die Grenzfläche zum Substrat eine künstlich generierte (001)-Ebene. Des Weiteren findet die martensitische Umwandlung in Massivproben innerhalb der Grenzen des Bain-Pfades statt, wohingegen kohärent gedehntes Schichtwachstum diese Grenzen überschreitet. Daher werden für verschiedene Verzerrungszustände ($c/a|_{\text{tfz}} \leq 1$ oder $c/a|_{\text{tfz}} > 1$) unterschiedliche Verhalten beobachtet. Betrachtet man den Austenit ($c/a|_{\text{tfz}} = 1$) als Startpunkt: $\{101\}_{\text{tfz}}$ -Zwillingsgrenzen brauchen nicht eingebaut werden, da zum einen die Gesamtenergie nicht weiter verringert wird und zum anderen $c/a|_{\text{tfz}} = c/a|_{\text{Zw}} = 1$ ist (aus Glg. 4.1). Für Verzerrungen mit $c/a|_{\text{tfz}} \leq 1$ würde eine entsprechende Verzwillingung in $c/a|_{\text{Zw}} > 1$ resultieren und die elastische Energie sogar erhöhen. Ein starker Anstieg in der Energie für kleiner werdende $c/a|_{\text{tfz}}$ ist auch in der Energielandschaft mit idealen Gitterpositionen in Abb. 4.5 zu sehen, vergleichbar mit reinem Pd. Nimmt man dagegen eine stark gedehnte Struktur mit $c/a|_{\text{tfz}} \geq 1$ und hohen biaxialen Druckspannungen als Startpunkt, reduzieren die Nanozwillinge die Gesamtenergie und das lokale Minimum bei $c/a|_{\text{tfz}} = 1,08$ in der Energiekurve ermöglicht diese verzwillingte Struktur als metastabile adaptive Phase zu bezeichnen. Diese Abhängigkeit erklärt die Asymmetrie, dass es nur für $c/a|_{\text{tfz}} > 1$ zur Nanoverzwillingung kommt, nicht aber für $c/a|_{\text{tfz}} \leq 1$ (zumindest bis $c/a|_{\text{tfz}} = 0,71$).

4.3 Einfluss von Cu als drittes Element auf das Schichtwachstum

Untersuchungen an polykristallinen, ternären Fe-Pd-X-Systemen mit $X = \text{Pt}, \text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Rh}$ und Mn zeigten, dass durch ein drittes Element sowohl die magnetischen als auch die martensitischen Eigenschaften verändert werden können.^{86–91} Durch das Zulegieren von Cu konnte z. B. die martensitische Umwandlungstemperatur in polykristallinen Schichten erhöht werden.⁹² Die Umwandlungstemperatur von $k\text{fz}$ zu tfz ist die obere Grenze des Arbeitsbereiches für magnetische Formgedächtnislegierungen. Für $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ liegt diese leicht unterhalb Raumtemperatur, so dass eine Erhöhung der Umwandlungstemperatur für die meisten Anwendungen dringend notwendig ist. In den vorherigen Abschnitten konnte gezeigt werden, dass $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schichten auf verschiedenen Zwischenschichten kohärent aufwachsen. Hier wird der Einfluss eines dritten Elementes – Cu – auf das Schichtwachstum untersucht.⁹³ Konsequenzen für die magnetischen Eigenschaften werden im darauffolgenden Kapitel beschrieben.

Ähnlich zu den $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schichten wurden 40 nm $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30-x}\text{Cu}_x$ -Schichten auf verschiedenen Zwischenschichten abgeschieden. Um den Einfluss von Cu auf das Wachstum zu untersuchen, wurde der Cu-Gehalt von 0, über 3 auf 7 at.% variiert. Um das zu erreichen, wurden bei der Abscheidung zwei Targets verwendet: ein $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ - und ein Cu-Target. Zur Variation des Cu-Gehaltes wurden die Leistung und die Orientierung des Cu-Targets für eine Serie mit unterschiedlichen $c/a|_{\text{tfz}}$ Werten verändert. Um Struktur und Gitterparameter zu bestimmen, wurden analog zu $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ Röntgendiffraktogramme in Bragg-Brentano-Geometrie sowie Polfiguren gemessen.

In Abb. 4.12a sind Röntgendiffraktogramme von $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{23}\text{Cu}_7$ -Schichten auf vier verschiedenen Zwischenschichten zu sehen. Die Röntgendiffraktogramme zu den Schichten mit 3 at.% Cu sind zu denen mit 7 at.% Cu ähnlich und werden daher nicht gezeigt. Wie bei $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ verschiebt sich in Abhängigkeit von der Zwischenschicht (Kreise) der $\{002\}$ -Reflex von $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{23}\text{Cu}_7$ (Pfeil) zu höheren Werten. Andere Reflexe werden nicht beobachtet. $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30-x}\text{Cu}_x$ wächst ebenso bevorzugt mit einer (002)-Orientierung auf wie $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$. Daneben kann man auch makroskopische Ausscheidungen ausschließen. Das ist ein entscheidender Unterschied zu polykristallinen, geglühten Schichten.⁹² Dort sind in den Röntgendiffraktogrammen ab einem Cu-Gehalt > 6 at.% Reflexe sichtbar, die Fe_8Cu_2 -Ausscheidungen zugeordnet werden (Abb. 4.13). Dieser Unterschied kann mit den unterschiedlichen Bedingungen bei der Herstellung erklärt werden. Die epitaktischen Schichten wurden bei Raumtemperatur ohne anschließende Wärmebehandlung abgeschieden. Die Abscheidung bei Raumtemperatur gleicht einem Abschrecken, so dass durch Zwangslegieren mehr Cu-Atome in die Struktur eingebaut werden können, als man thermodynamisch erwartet. Im Gegensatz dazu begünstigt eine Wärmebehandlung die Diffusion und die Bildung von Ausscheidungen.

Auch die $\{111\}_{\text{tfz}}$ -Polfiguren der $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30-x}\text{Cu}_x$ -Schichten unterscheiden sich kaum von denen von $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ (daher für $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30-x}\text{Cu}_x$ nicht extra gezeigt, siehe Kauffmann-Weiß u. a.⁹³). Die Orientierungsbeziehung der $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30-x}\text{Cu}_x$ -Schichten entspricht der von $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$:

$$\begin{aligned} \text{MgO}(001)[100] \parallel \text{krz-Zwischenschicht } (001)[110] \parallel \text{Fe-Pd-Cu}_{\text{tfz}}(001)[100] \\ \text{MgO}(001)[100] \parallel \text{kfz-Zwischenschicht } (001)[100] \parallel \text{Fe-Pd-Cu}_{\text{tfz}}(001)[100] \end{aligned}$$

Analog zu $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ wurde aus dem Winkel Ψ in den Polfiguren sowie den Gitterparametern a_{tfz} und c_{tfz} aus den θ - 2θ -Messungen die tetragonale Verzerrung $c/a|_{\text{tfz}}$ von $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30-x}\text{Cu}_x$ berechnet. In den Experimenten konnte im Rahmen der Messgenauigkeit kein Unterschied zwischen 3 und 7 at.% Cu festgestellt werden. Beide Zusammensetzungen zeigen ein etwas geringeres $c/a|_{\text{tfz}}$ -Verhältnis gegenüber der binären Zusammensetzung $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ (Abb. 4.12b). Die veränderten $c/a|_{\text{tfz}}$ Verhältnisse hängen mit dem leicht verringerten Volumen der Einheitszelle

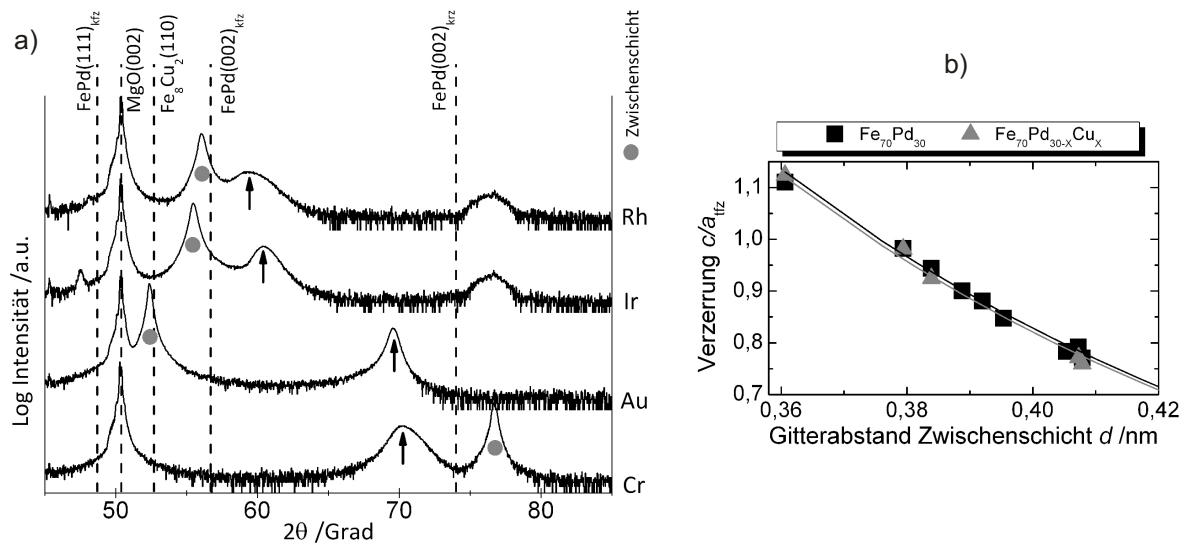


Abbildung 4.12: a) Röntgendiffraktogramme von Fe₇₀Pd₂₃Cu₇-Schichten auf verschiedenen Zwischenschichten. In Abhängigkeit von der Zwischenschicht (Kreise) verschiebt sich der $\{002\}$ -Reflex von Fe₇₀Pd₂₃Cu₇ (Pfeil). b) Tetragonale Verzerrung der Einheitszelle von Fe₇₀Pd_{30-x}Cu_x (Dreieck) im Vergleich zu Fe₇₀Pd₃₀ (Viereck). Die durchgezogene Linie zeigt den Verlauf unter der Annahme konstanten Volumens der Einheitszellen.⁹³

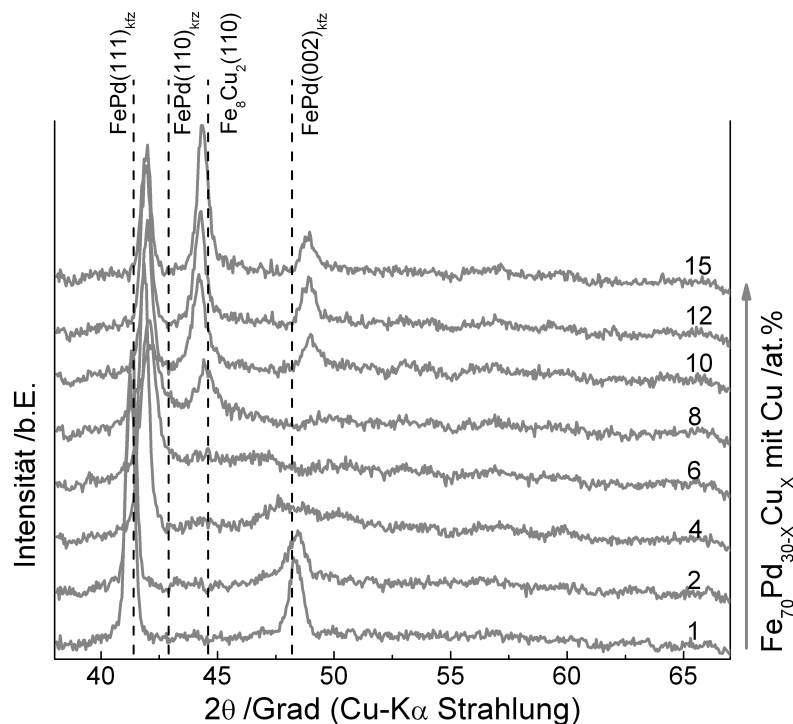


Abbildung 4.13: Röntgendiffraktogramme von polykristallinen Fe₇₀Pd_{30-x}Cu_x-Schichten. Ab > 6 at.% Cu sind Reflexe von Fe₈Cu₂ Ausscheidungen zu sehen. Adaptiert von Hamann u. a..⁹²

zusammen. Der Gitterparameter in der Schichtebene a_{tfz} ist für $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ und $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30-x}\text{Cu}_x$ auf den selben Zwischenschichten gleich. Da das Volumen für $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30-x}\text{Cu}_x$ etwas geringer ist, wird der Gitterparameter c_{tfz} senkrecht dazu kleiner und stabilisiert somit eine leicht andere tetragonale Verzerrung.

Eine Änderung des Volumens der Einheitszelle wird von Hamann u. a.⁹² durch Experimente an Polykristallen sowie durch Rechnungen bestätigt. Dort wurde gezeigt, dass die Gitterparameter des Austenits durch Zugabe von Cu verringert werden. Der Atomradius von Cu ist mit $d_{\text{Cu}} = 0,128 \text{ nm}$ kleiner als der von Pd ($d_{\text{Pd}} = 0,137 \text{ nm}$). Unter Annahme eines konstanten Volumens kann die theoretische Verzerrung der $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30-x}\text{Cu}_x$ -Einheitszelle berechnet werden (graue Linie in Abb. 4.12b), die gut mit den experimentellen Werten der epitaktischen Schichten übereinstimmt. Eine Erhöhung des Cu-Gehaltes zeigt keine weitere Verringerung des $c/a|_{\text{tfz}}$ -Verhältnisses. Eine mögliche Ursache dafür kann der Invar-Effekt im Fe-Pd-System sein.^{39,94,95} Zudem zeigen die binären System, Fe-Pd und Pd-Cu, eine Abweichung von der Vegard'schen Regel.⁹⁶⁻⁹⁸

Des Weiteren zeigen die $\{111\}_{\text{tfz}}$ -Polfiguren der $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30-x}\text{Cu}_x$ -Schichten ein höheres Verhältnis der Intensitäten des $\{111\}$ -Pols bezogen auf den Untergrund als die $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schichten. Unter Verwendung der modifizierten Scherrer-Formel⁹⁹ entspricht die gemessene Kohärenzlänge senkrecht zur Schichtebene ungefähr der Schichtdicke. Trotz der hohen Abscheiderate von $r \approx 0,3 \text{ nm/s}$ können epitaktische $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30-x}\text{Cu}_x$ -Schichten mit hoher Güte hergestellt werden. Für epitaktische $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schichten werden dagegen sehr niedrige Raten von $r = 0,024 \text{ nm/s}$ benötigt.⁵³ Das verbesserte Schichtwachstum kann wiederum mit der verzerrungsabhängigen Energie entlang des Bain-Pfades erklärt werden. Analog zu $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ wurde die Energielandschaft von $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30-x}\text{Cu}_x$ mittels DFT von M. E. Gruner berechnet (Details siehe Kauffmann-Weiss u. a.⁹³). Für diese Rechnungen wurden 16 % der Pd-Atome durch Cu-Atome ersetzt, was wiederum die Valenzelektronenanzahl erhöht.

Diese Rechnungen geben einen Hinweis für die Stabilisierung des Austenits.^{94,95,100} Mit steigendem $c/a|_{\text{tfz}}$ -Verhältnis ist nur eine geringe Änderung der Energie zu beobachten. Neben dem globalen Minimum ist auch für $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30-x}\text{Cu}_x$ ein zweites Minimum jenseits der Grenzen des Bain-Pfades zu sehen (Abb. 4.14). Für tetragonale Verzerrungen $c/a|_{\text{tfz}} < 0,92$ gibt es kaum Unterschiede zwischen beiden Systemen. Änderungen treten nahe des lokalen Maximums bei der $k\text{fz}$ -Struktur auf. Durch das Zulegieren von Cu wird die Energiedifferenz zwischen $k\text{fz}$ und $k\text{rz}$ von 15 auf 12 meV/Atom verringert. Eine flache Kurve im Bereich der $k\text{fz}$ - tfz -Umwandlung kann die Bildung der tfz -Struktur, die für den MFG-Effekt entscheidend ist, begünstigen. Eine geringe Energiedifferenz zwischen $k\text{fz}$ und $k\text{rz}$ ist ein Hinweis für eine Verringerung der martens-

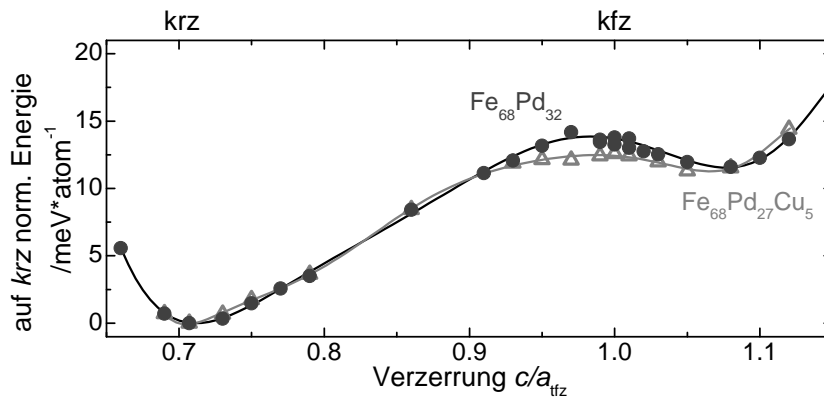


Abbildung 4.14: Energiekurven von $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30-X}\text{Cu}_X$ (Dreiecke) und $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ (Kreise) in Abhängigkeit von der tetragonalen Verzerrung $c/a|_{\text{tfz}}$. Die Energien wurden für ein festes Atomvolumen und relaxierte Gitterpositionen berechnet und für einen qualitativen Vergleich auf den krz -Grundzustand normiert. Durch das Zulegieren von Cu wird die Energiedifferenz zwischen kfz und krz von 15 auf 12 meV/Atom verringert..⁹³

sitischen Umwandlungstemperatur. Hamann u. a.⁹² zeigten, dass gleichzeitiges Ersetzen der Pd durch Cu- und Fe-Atome eine gezielte Einstellung der Energielandschaft um $c/a|_{\text{tfz}} = 1$ erlaubt und die Stabilität von tfz und damit die Umwandlungstemperatur bestimmt.

4.4 Dehnungsabhängige magnetische Eigenschaften

Gedehntes kohärentes Wachstum von $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ - und $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30-X}\text{Cu}_X$ -Schichten auf verschiedenen Zwischenschichten ermöglicht es, die magnetischen Eigenschaften der verschiedenen Verzerrungszustände, und damit der Kristallstrukturen, unabhängig von Temperatur und Zusammensetzung zu variieren. Im Folgenden werden die gemessenen intrinsischen und extrinsischen magnetischen Eigenschaften mit theoretisch berechneten Werten verglichen. Dabei wird auch der Einfluss von adaptiven Nanozwillingen jenseits der Grenzen des Bain-Pfades untersucht.

4.4.1 Intrinsische magnetische Eigenschaften

Unter intrinsischen Eigenschaften versteht man die von der Kristallstruktur abhängigen Eigenschaften der vorhandenen Phasen, wie z.B. die spontane Sättigungspolarisation J_S , das Anisotropiefeld H_A , die Curie-Temperatur T_C und die magnetokristalline Anisotropieenergie MKA .

Hohe spontane Sättigungspolarisation J_S und magnetokristalline Anisotropieenergie MKA sind zwei der wichtigsten magnetischen Eigenschaften für den magnetischen Formgedächtniseffekt. J_S bestimmt das Ausmaß der Wechselwirkungen zwischen Probenmagnetisierung und

externem Magnetfeld, während *MKA* für die Kopplung zwischen Magnetisierungsrichtung und der Orientierung der Martensitvarianten verantwortlich ist. Oberhalb von T_C verschwindet die magnetische Ordnung und somit ist kein magnetischer Formgedächtniseffekt mehr möglich.

Curie-Temperatur und spontane Sättigungspolarisation

Um die Curie-Temperatur der Schichten zu bestimmen, wurden temperaturabhängige Magnetisierungskurven entlang der $[100]_{\text{tfz}}$ -Richtung vom Fe-Pd gemessen. In der Schichtebene genügt ein externes Magnetfeld von 1 T um die Probe zu sättigen. Eine direkte Messung von T_C war nicht möglich, da im Fe-Pd-System bereits ab 600 K eine Entmischung stattfindet.¹⁰¹ Neben gerätetechnisch bedingten Grenzen erfolgte die Messung in einem Temperaturintervall von 50 K bis 400 K und T_C wurde durch Extrapolation nach dem Modell von Kuz'min ermittelt (siehe Abschnitt 3.4).

Das Abscheiden von $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ und $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30-x}\text{Cu}_x$ auf verschiedenen Zwischenschichten erlaubt T_C als Funktion der Verzerrung unabhängig von der Zusammensetzung zu untersuchen. Des Weiteren wurde aus den temperaturabhängigen Magnetisierungskurven die spontane Sättigungspolarisation bestimmt. In den Abb. 4.15 und 4.16 sind die spontane Sättigungspolarisation J_S und die Curie-Temperatur T_C in Abhängigkeit von der Verzerrung aufgetragen. Für beide Kennwerte wird ein Minimum nahe der *kfz*-Struktur beobachtet.

Der experimentell ermittelte Wert für die Curie-Temperatur von $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ bei $c/a|_{\text{tfz}} = 0,97$ ist mit $T_C = 652$ K nahe den Werten von $T_C = 600$ K, die für *kfz*- $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Massivproben gemessen wurden.^{37,102} Für kleinere und größere Verzerrungen steigt T_C um $\approx 30\%$ an. Bei $c/a|_{\text{tfz}} = 1,09$ entspricht $T_C = 822$ K in etwa dem Wert für eine Verzerrung mit $c/a|_{\text{tfz}} = 0,79$. Die Änderung für T_C der verschiedenen Legierungen sind im Rahmen des Messfehlers. Im Vergleich zu anderen Materialien, z. B. Ni-Mn-Ga mit $T_C > 370$ K,¹⁰³ ist die Curie-Temperatur deutlich höher. Durch das Zulegieren von Cu werden die absoluten Werte von T_C wenig beeinflusst.

Das Verhalten von J_S ist dem Verlauf von T_C ähnlich. Durch das Zulegieren von Cu werden jedoch die absoluten Werte von J_S stärker beeinflusst. $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{27}\text{Cu}_3$ und $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{23}\text{Cu}_7$ erreichen 80 % des J_S der $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schichten (Abb. 4.16). Dieser Trend stimmt gut mit Experimenten an polykristallinen Schichten überein.⁹² Trotz alledem sind die Werte für J_S von $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30-x}\text{Cu}_x$ nach wie vor deutlich höher als die 0,76 T für das Prototypsystem Ni-Mn-Ga.¹⁰⁴

Der experimentell beobachtete Trend für T_C und J_S stimmt sehr gut mit ab-initio-Rechnungen von M. E. Gruner überein (offene Symbole in Abb. 4.16 und 4.15). T_C wurde hier mit dem klassischen Heisenberg-Modell unter Verwendung der Austauschkonstanten im Rahmen der Molekularfeldtheorie (mean field approximation) berechnet. Dieser einfache Ansatz ergibt Werte für

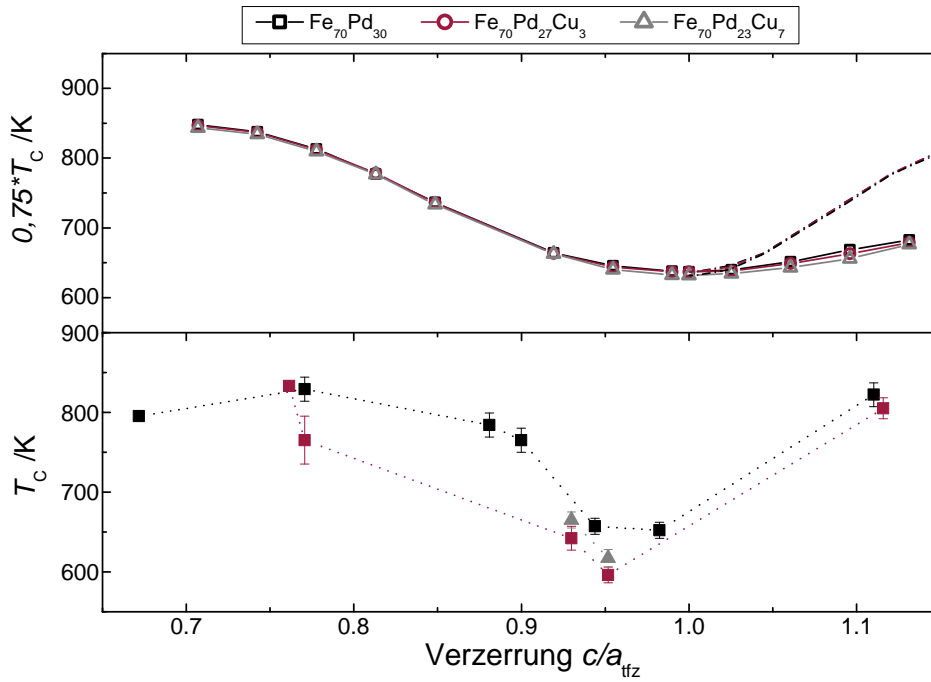


Abbildung 4.15: Gemessene (geschlossene Symbole) und mittels Heisenberg-Modell berechnete (offene Symbole) Curie-Temperatur T_C als Funktion der Verzerrung. Die gestrichelte Linie zeigt die Ergebnisse für eine nanoverzwilligte Struktur.⁹³

T_C , die typischerweise 10 – 30% zu hoch sind. Ein Vergleich mit dem numerisch exakten Monte-Carlo-Verfahren zeigt, dass T_C systematisch mit einem Faktor von 0,75 korrigiert werden muss. Für weitere Details zu den Rechnungen siehe Kauffmann-Weiß u. a.⁹³ und Gruner u. a..⁷⁶ Bei den absoluten Werten für J_S zeigen die Experimente eine stärkere Abnahme als die Berechnungen. Eine mögliche Ursache könnten die Randbedingungen sein. Die experimentellen Werte von J_S wurden bei 300 K nahe T_C ermittelt, wohingegen die ab-initio Rechnungen dem Zustand bei $T = 0$ K entsprechen. Auch longitudinale Spinfluktuationen in Invar-Materialien, wie $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$, können T_C weiter reduzieren und damit den Fehler vergrößern.

Für $c/a|_{\text{tfz}} > 1,09$, jenseits der Grenze des Bain-Pfades, steigen die experimentell ermittelten Werte von J_S und T_C für das $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -, wie auch das $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30-x}\text{Cu}_x$ -System wieder deutlich an. Dagegen zeigen die Rechnungen, unter Annahme entsprechender Verzerrung, lediglich einen schwachen Anstieg (durchgezogene Linie in Abb. 4.15 und 4.16). Eine bessere Übereinstimmung zwischen den gemessenen Werten von T_C und J_S mit den Rechnungen wird für eine adaptive nanoverzwilligte Struktur mit dem $c/a|_{\text{zw}}$ -Verhältnis aus Glg. 4.1 beobachtet (gestrichelte Linie).

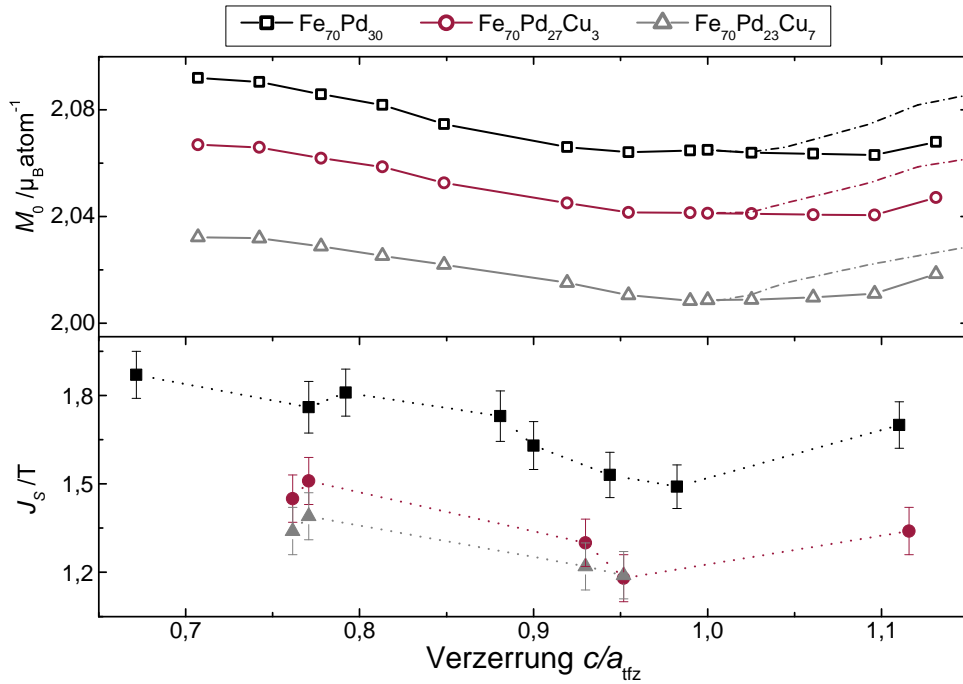


Abbildung 4.16: Gemessene spontane Sättigungspolarisation J_s bei 300 K (geschlossene Symbole) und berechnete magnetische (Spin) Grundzustände (offene Symbole) als Funktion der Verzerrung. Die gestrichelte Linie zeigt die Ergebnisse für eine nanoverzwilligte Struktur.⁹³

Magnetokristalline Anisotropie

Die intrinsische Schlüsseleigenschaft für den magnetischen Formgedächtniseffekt ist die magnetokristalline Anisotropieenergie MKA . Diese korreliert mit dem maximal möglichen Energieeintrag durch ein äußeres Magnetfeld. Die magnetokristalline Anisotropieenergie begrenzt die Energie, um Zwillingsgrenzen im Magnetfeld zu bewegen und wird mit den Anisotropiekonstanten K_i beschrieben:

$$MKA = K_1 \cdot \sin^2 \alpha + K_2 \cdot \sin^4 \alpha + K_3 \cdot \sin^4 \alpha \cos 4\beta \quad (4.3)$$

α ist der Winkel zwischen Magnetisierungsrichtung und der c_{tfz} -Achse und β der Winkel zwischen Magnetfeld und a_{tfz} in der Basal-Ebene eines tetragonalen Gitters. In vielen Systemen ohne Seltenerd-Elemente, wie im Falle von Fe-Pd, kann K_2 vernachlässigt werden. K_3 beschreibt die magnetische Anisotropie in der Basisebene und K_1 die Anisotropie zwischen leichter a_{tfz} - und schwerer c_{tfz} -Achse. In Massivproben kann die magnetische Anisotropie der verschiedenen Strukturen nicht bei ein und derselben Temperatur gemessen werden, da zur Einstellung der Struktur ja gerade die Temperatur verändert werden muss. Gedehtes epitaktisches Schicht-

wachstum erlaubt die Bestimmung von K_1 und K_3 für die unterschiedlichen Strukturen bei einer festen Temperatur. Der Einfluss der martensitischen Umwandlung und der Temperatur auf das $c/a|_{\text{tfz}}$ -Verhältnis kann somit umgangen werden.

Aufgrund der vierzähligen Symmetrie der Basisebene wird für Fe-Pd eine Anisotropie innerhalb dieser leichten Ebene beobachtet.^{26,105} K_3 definiert die Arbeit W die nötig ist, um entlang verschiedener Richtungen in der Basisebene zu Magnetisieren und wird durch die Fläche in den Hysteresemessungen entlang $[100]_{\text{tfz}}$ - und $[110]_{\text{tfz}}$ -Richtung bestimmt:

$$2K_3 = W [110]_{\text{tfz}} - W [100]_{\text{tfz}} \quad (4.4)$$

In Abbildung 4.17 sind magnetische Hysteresekurven entlang beider Richtungen für verschiedene $c/a|_{\text{tfz}}$ -Verhältnisse aufgetragen. Es ist deutlich zu sehen, dass mit ansteigendem $c/a|_{\text{tfz}}$ -Verhältnis eine Änderung im Magnetisierungsverhalten in der Basisebene erfolgt. Für kleine $c/a|_{\text{tfz}}$ (W, Cr, Au) liegt die leichte Achse entlang der $[110]_{\text{tfz}}$ -Richtung, und für größere $c/a|_{\text{tfz}}$ (auf Pt und Ir) wird die $[100]_{\text{tfz}}$ -Richtung die leichte Achse. Für noch höhere $c/a|_{\text{tfz}}$ jenseits des Bain-Pfades auf einer Cu-Zwischenschicht wird der Unterschied zwischen beiden Richtungen wieder kleiner. Die aus diesen Kurven berechnete magnetische Anisotropiekonstante K_3 zeigt mit ansteigendem $c/a|_{\text{tfz}}$ eine Änderung im Vorzeichen von positiven zu negativen Werten, mit einem Nulldurchgang nahe der krz -Struktur (Abb. 4.18). Entlang des Bain-Pfades bildet sich bei der tfz -Struktur ($c/a|_{\text{tfz}} = 0,97$) ein Maximum für $|K_3|$.

Die magnetokristalline Anisotropiekonstante K_1 wird aus den Hysteresemessungen und dem Sättigungsfeld $\mu_0 H_S$ entlang der $[001]_{\text{tfz}}$ -Richtung ermittelt. Das Sättigungsfeld wurde durch das Minimum in der zweiten Ableitung von $J(H)$ bestimmt. Die Formanisotropie führt in dünnen Schichten entlang der Richtung parallel zur Schichtnormalen zu einer Scherung der Magnetisierung und wurde mit einem Entmagnetisierungsfaktor von $N = 1$ berücksichtigt. Das Anisotropiefeld $\mu_0 H_A$ wird mit Glg. 4.5 berechnet und aus dem Anisotropiefeld kann die Anisotropiekonstante K_1 nach Glg. 4.6 bestimmt werden.

$$\mu_0 H_A = \mu_0 H_S - N J_S \quad (4.5)$$

$$K_1 = -\frac{H_A \cdot J_S}{2} \quad (4.6)$$

In Abb. 4.18 ist K_1 als Funktion der Verzerrung aufgetragen. Die tetragonale Struktur von Fe-Pd hat die Bildung einer leichten Ebene und einer schweren Achse zu Folge, damit ist $K_1 < 0$. Analog zu $|K_3|$ wird für $|K_1|$ ein Maximum bei der tfz -Struktur ($c/a|_{\text{tfz}} = 0,93$) mit $K_1 = -1,6 \cdot 10^5 \text{ Jm}^{-3}$ beobachtet. Dieses betragsmäßige Maximum in der magnetischen Anisotropie erklärt

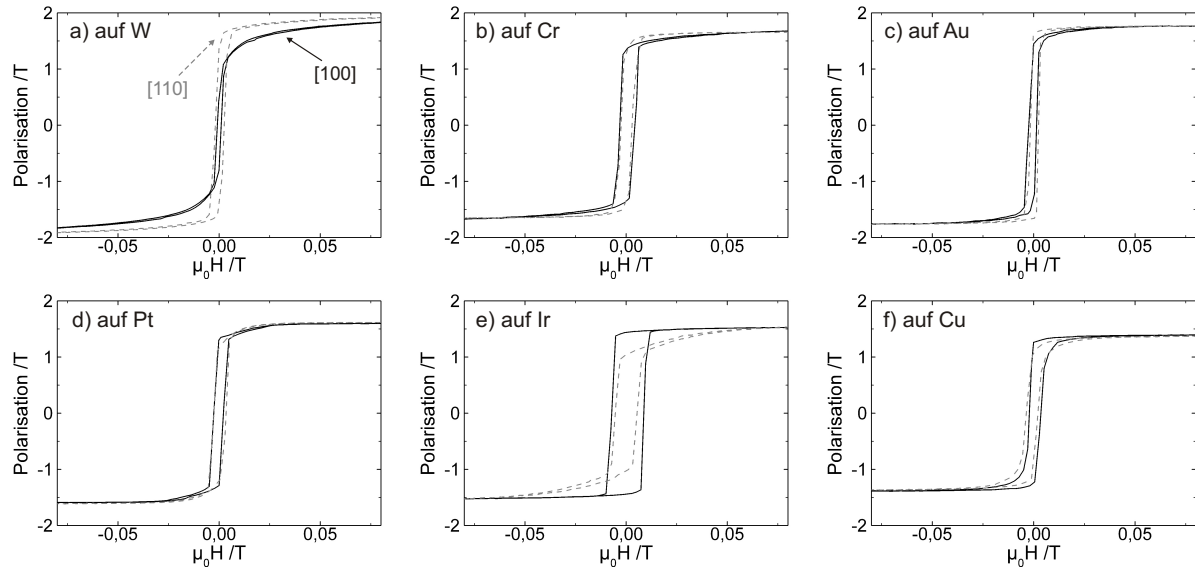


Abbildung 4.17: In der Schichtebene gemessene Magnetisierungskurven entlang der $[100]_{\text{tfz}}$ (durchgezogene Linie) und $[110]_{\text{tfz}}$ Richtungen (gestrichelte Linie) der $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ Einheitszelle. Für kleine $c/a|_{\text{tfz}}$ -Verhältnisse ist $[110]_{\text{tfz}}$ die leichte Achse in der Basisebene, und für höhere $c/a|_{\text{tfz}}$ -Verhältnisse die $[100]_{\text{tfz}}$ Richtung.

unter anderem auch, warum die Magnetfeldinduzierte Dehnung in Fe-Pd bei der tfz -Struktur am größten ist. Für Verzerrungen nahe krz und kfz wird eine verringerte Anisotropie beobachtet, da bei kubischer Symmetrie K_1 verschwindet. Dieser Verlauf stimmt gut mit Werten für einen tfz -Einkristall von Kakeshita u. a.²⁷ und DFT-Rechnungen¹⁰⁶ überein.

Für das Fe-Pd-Cu-System wird durch die Zugabe von 3 % Cu der absolute Wert der Anisotropie mit $K_1 = -2,4 \cdot 10^5 \text{ Jm}^{-3}$ deutlich erhöht. Dass Cu die MKA fast verdoppelt, könnte nach Stern u. a.¹⁰⁷ an der Ausbildung einer (Nah)Ordnung in Fe-Pd-X-Legierungen liegen. Die experimentellen Werte für $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30-x}\text{Cu}_x$ liegen etwas über der Anisotropiekonstante bei Raumtemperatur für Ni-Mn-Ga: $K_1 = 1,65 \cdot 10^5 \text{ Jm}^{-3}$ für einen 10M-Einkristall und $K_1 = 1,7 \cdot 10^5 \text{ Jm}^{-3}$ für einen 14M-Einkristall.¹⁰³ Höhere Werte für die Anisotropie in Ni-Mn-Ga wurden lediglich bei sehr tiefen Temperaturen^{104,108} und Einvariantenzuständen beobachtet.¹⁰⁹

Für große Verzerrungen $c/a|_{\text{tfz}} > 1,0$ steigt die Anisotropie wieder an, erreicht aber nicht den Wert der tfz -Struktur. Dieses Verhalten kann durch die Bildung von Nanozwillingen erklärt werden. Bei sehr kleinen Weiten der Zwillingsvarianten ist es nicht mehr möglich, eine komplette 90° -Domänenwand an der Zwillingsgrenze zu bilden, da die Austauschenergie eine parallele Anordnung der Magnetisierung bevorzugt. Nach dem Modell zur zufallsbedingten Anisotropie von Herzer¹¹⁰ entspricht die kritische Länge der Austauschwechselwirkungslänge l_{AW} der Ursache

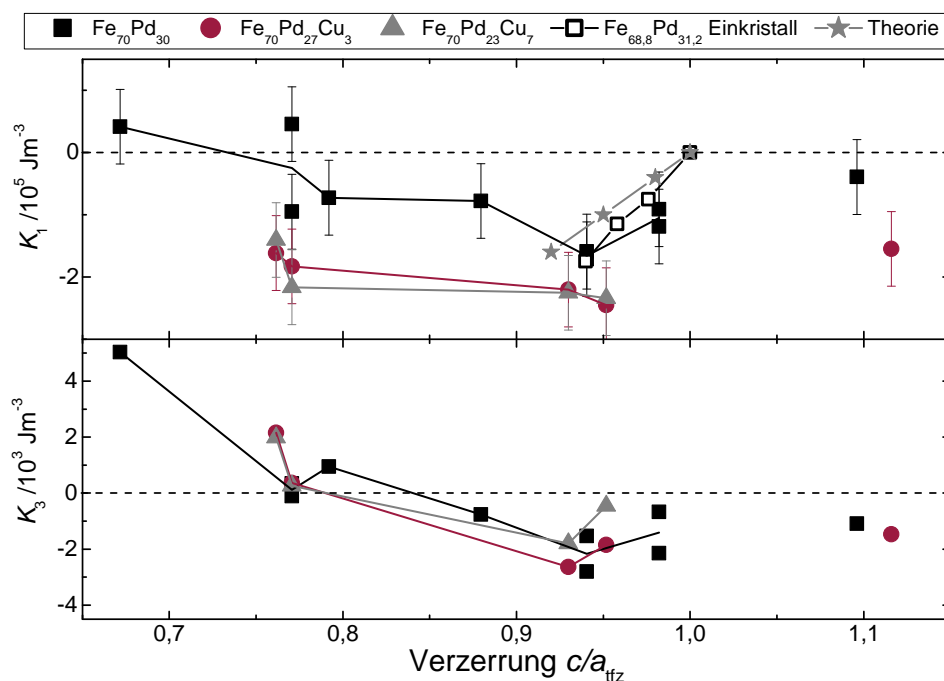


Abbildung 4.18: Magnetokristalline Anisotropiekonstanten K_1 und K_3 (geschlossene Symbole) als Funktion der tetragonalen Verzerrung und des Cu-Gehaltes.⁹³ Die theoretisch berechneten MKA-Energien für ungeordnetes $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ sind durch Sterne gekennzeichnet.¹⁰⁶ Zusätzlich wurden experimentelle Werte für einen $\text{Fe}_{68,8}\text{Pd}_{31,2}$ -Einkristall eingezeichnet (offene Symbole²⁷).

langreichweitiger Ordnung zwischen einzelnen Atomen. Für tfz -Fe-Pd beträgt die Austauschwechselwirkungslänge je nach Zusammensetzung $l_{\text{AW}} = 18 - 85 \text{ nm}$.¹⁰⁶

4.4.2 Extrinsische magnetische Eigenschaften

Bei den intrinsischen magnetischen Eigenschaften, vor allem bei den magnetischen Anisotropiekonstanten in Abb. 4.18, ist sowohl für K_1 als auch für K_3 eine deutliche Abhängigkeit von der tetragonalen Verzerrung zu sehen. Die extrinsischen magnetischen Eigenschaften, z.B. die Remanenz und das Koerzitivfeld, ergeben sich aus dem Einfluss des Gefüges und den intrinsischen magnetischen Eigenschaften der jeweiligen Phase.

Um diese Eigenschaften zu ermitteln, wurden aus den Hysteresekurven das Koerzitivfeld H_C sowie das Sättigungsfeld H_S in der Schichtebene (entlang $[110]_{\text{tfz}}$) und senkrecht dazu (entlang $[001]_{\text{tfz}}$) bestimmt. Mit ansteigendem $c/a|_{\text{tfz}}$ -Verhältnis ändert sich die Form der Hysteresekurven in der Schichtebene (Abb. 4.17). Für $c/a|_{\text{tfz}} \leq 0,71$ zeigt die Hysterese entlang der $[110]_{\text{tfz}}$ -Richtung ein stufenförmiges Umschalten (auf W-Zwischenschicht, Abb. 4.17a). Entlang der $[110]_{\text{tfz}}$ -Richtung ist eher ein kontinuierlicher Anstieg durch Rotation der Magnetisierung zu

erkennen. Entsprechend dazu ist die Remanenz J_r in dieser Richtung geringer. Für $c/a|_{\text{tfz}} > 0,71$ nahe der krz -Struktur sind kaum Unterschiede zwischen beiden Richtungen erkennbar. Für größere Verzerrungen ($c/a|_{\text{tfz}} = 0,94$ auf einer Ir-Zwischenschicht, Abb. 4.17e) ist das entgegengesetzte Verhalten zu beobachten, ein kontinuierlicher Anstieg entlang $[110]_{\text{tfz}}$ und stufenförmiges Umschalten mit hohem J_r entlang der $[100]_{\text{tfz}}$ -Richtung.

Die aus diesen Kurven ermittelten Werte für H_C und H_S sind in Abb. 4.19 sowohl für das Fe-Pd- als auch das Fe-Pd-Cu-System aufgetragen. Im Rahmen der Messgenauigkeit sind keine Unterschiede durch Zugabe von Cu zu erkennen. Nahe den kubischen Strukturen krz ($c/a|_{\text{tfz}} = 0,71$) und kfz ($c/a|_{\text{tfz}} = 1$) mit hoher Kristallsymmetrie gehen die in der Schichtebene gemessenen H_C und H_S gegen Null. Für die tfz -Struktur ergeben sich die größten Werte. Dieses Verhalten ist ähnlich dem von epitaktischen $\text{Fe}_{100-x}\text{Pd}_x$ -Schichten auf MgO .^{106,111} Dort wurde der Pd-Gehalt variiert um die Struktur einzustellen, teilweise wurden einige Schichten nach der Abscheidung gegläht. Für krz waren H_C und H_S klein und stiegen über trz zu tfz an. Für kfz fielen die Werte wieder ab. Dabei zeigten einige der geglähten $\text{Fe}_{100-x}\text{Pd}_x$ -Schichten eine martensitische Umwandlung wie in Massivproben.¹¹¹ Ein Vergleich mit den hier experimentell ermittelten Werten zeigt, dass in den epitaktischen $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schichten die gleichen Strukturen und magnetischen Kennwerte wie in geglähten Schichten und Massivproben, die eine martensitische Umwandlung zeigen, eingefroren werden können.

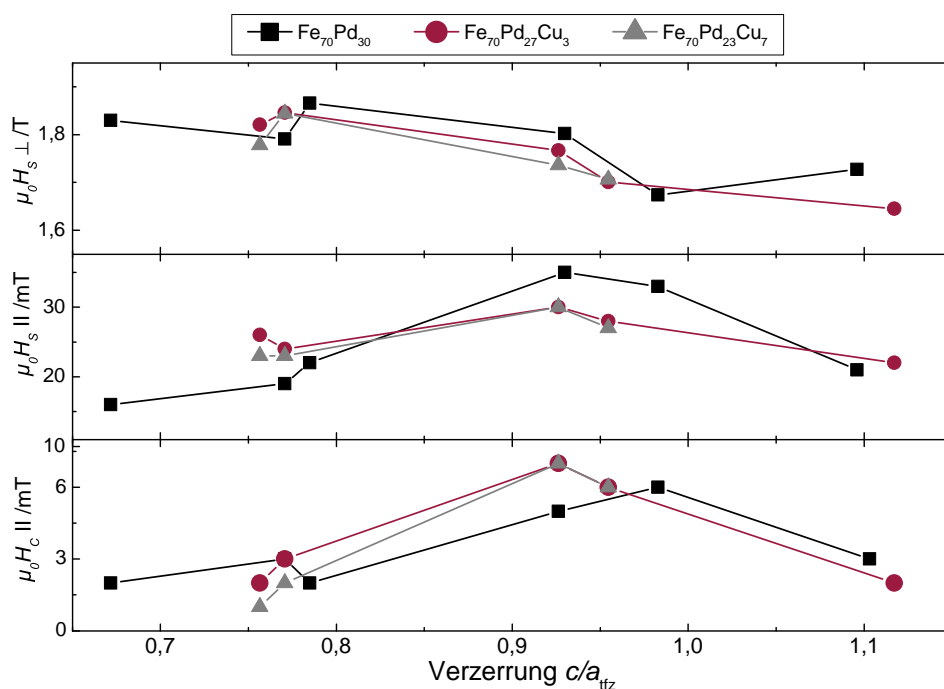


Abbildung 4.19: Koerzitivfeld H_C und Sättigungsfeld H_S als Funktion der tetragonalen Verzerrung und des Cu-Gehaltes.

In den $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schichten auf einer Cu- und einer W-Zwischenschicht, jenseits der krz - und kfz -Grenzen des Bain-Pfades, sind die Werte für H_C und H_S wieder leicht höher als im Vergleich zu den kubischen Strukturen, bei denen H_C und H_S Werte nahe Null aufweisen.^{106,111} Für $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ auf der W- ($c/a|_{tfz} < 0,71$) und der Cu-Zwischenschicht ($c/a|_{tfz} > 1$) ist deutlich ein Unterschied zwischen den Magnetisierungskurven entlang den $[100]_{tfz}$ - und $[110]_{tfz}$ -Richtungen in der Schichtebene zu sehen. Für $c/a|_{tfz} < 0,71$ sind die H_C -Werte für beide Richtungen ähnlich, jedoch deutliche Unterschiede im Sättigungsfeld H_S sichtbar. Wohingegen für $c/a|_{tfz} > 1$ sowohl H_C entlang $[100]_{tfz}$ und $[110]_{tfz}$ als auch H_S entlang beider Richtungen jeweils ähnliche Werte aufweisen. Eine höheres H_C für Verzerrungen $c/a|_{tfz} > 1$ kann an der nanoverzwilligten Struktur liegen. Für das Koerzitivfeld ist es entscheidend, ob die Probe aus einem Einkristall oder aus vielen Körnern (Varianten) besteht. Für Einkristalle ist H_C geringer, da sich die magnetischen Momente unmittelbar im Magnetfeld ausrichten. Bei Polykristallen wird die Ausrichtung z. B. an Korngrenzen oder Gitterfehlern behindert. Mögliche Zwillingsgrenzen in $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ können genauso wirken und damit H_C erhöhen.

Für die H_S Werte senkrecht zur Schichtebene wird kein Maximum bei der tfz -Struktur beobachtet, sondern mit zunehmendem $c/a|_{tfz}$ ein kontinuierlicher Abfall ähnlich wie bei J_S .

4.4.3 Bestimmung des magnetoelastischen Kopplungskoeffizienten

Sowohl die intrinsischen als auch die extrinsischen magnetischen Eigenschaften zeigen eine starke Abhängigkeit von der tetragonalen Verzerrung. In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Magnetostruktionsmessungen an 300 nm $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schichten auf Au ($c/a|_{tfz} = 0,79$) und einer Pt-Zwischenschicht ($c/a|_{tfz} = 0,87$) vorgestellt und Unterschiede mit Bezug auf tetragonale Verzerrung und Textur diskutiert. Die Magnetostruktion an den Schichten wurde mittels der Biegebalken-Methode an einseitig eingespannten $2 \times 20 \text{ mm}^2$ Biegebalken bestimmt^d.

In Abb. 4.20 sind die Magnetostruktionsmessungen für beide Zwischenschichten und für zwei Orientierungen der Fe-Pd-Einheitszelle dargestellt. Für die $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schicht auf Au wird bei einem Magnetfeld parallel zum Biegebalken und entlang der $[100]_{tfz}$ -Richtung ein magnetoelastischer Kopplungskoeffizient $b_{||}$ von ca. 2 MPa erreicht, senkrecht dazu ca. -2,5 MPa. Beide betragsmäßig etwa gleichgroße Kopplungskoeffizienten weisen auf eine geringe Anisotropie hin, die nahe krz auch zu erwarten wäre. Die Messungen auf der Pt-Zwischenschicht zeigen entlang des Biegebalkens ebenfalls ein $b_{||}$ von ca. 2 MPa, wohingegen b_{\perp} gegen Null geht. Im Vergleich zur $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schicht auf Au-Zwischenschicht zeigt die $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schicht auf Pt eine deutlich höhere Anisotropie im Magnetostruktionsverhalten parallel und senkrecht zum Biege-

^dDie hier gezeigten Ergebnisse wurden von C. Kirchhof (Arbeitsgruppe E. Quandt, Universität Kiel) gemessen.

balken. Diese Änderung kann durch die erhöhte Anisotropie hervorgerufen werden, da auch die magnetokristallinen Anisotropiekonstanten K_1 und K_3 mit zunehmenden $c/a|_{\text{tfz}}$ ansteigen (siehe Abb. 4.18). Dieser starke Unterschied kann aber nicht alleine mit der tetragonalen Verzerrung erklärt werden. Eine mögliche Ursache für die höhere magnetoelastische Anisotropie von $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ auf Pt können Spannungen in der Schicht sein. Magnetostruktionsmessungen an stärker gedehnten $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schichten auf einer Ir-Zwischenschicht (nicht gezeigt) zeigen für den magnetoelastischen Kopplungskoeffizienten ein sehr starkes Rauschen um $b = 0 \text{ MPa}$, was auf hohe Spannungen hindeutet.

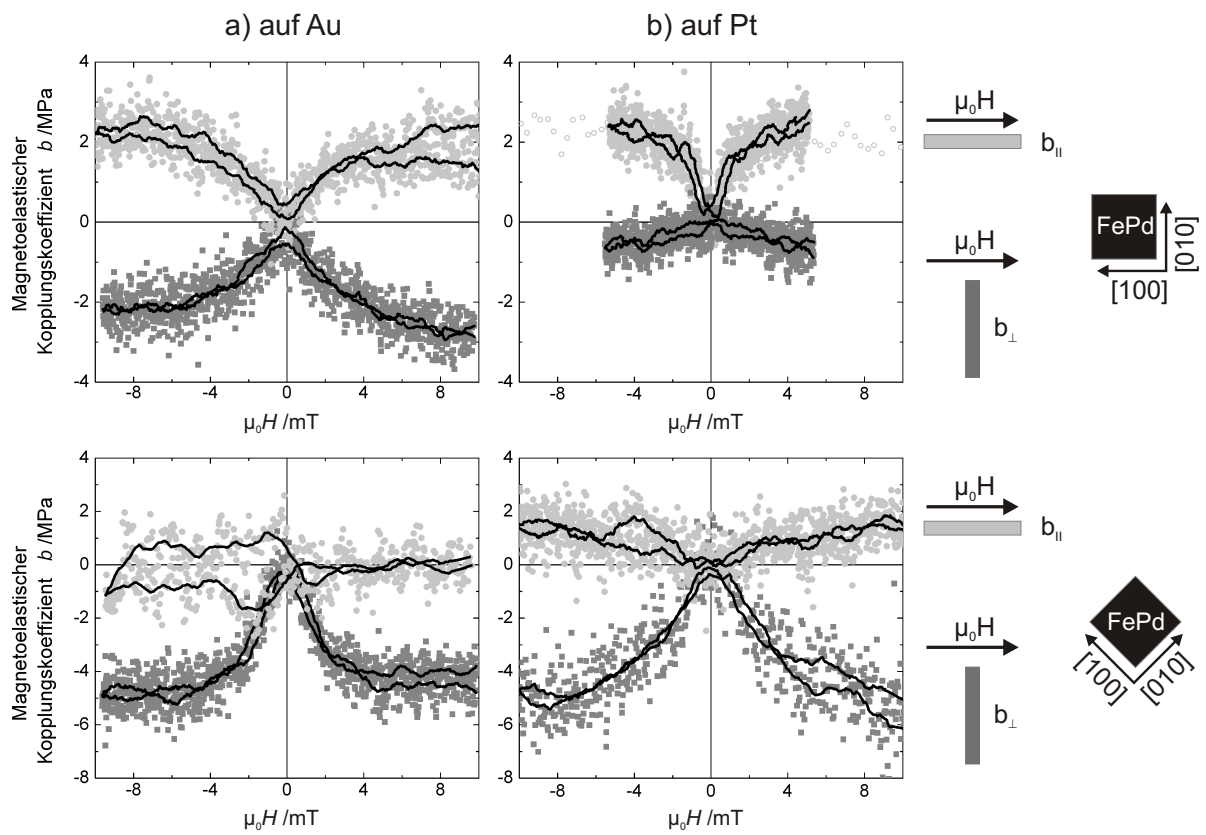


Abbildung 4.20: Hysteresekurven für den magnetoelastischen Kopplungskoeffizienten b von 300 nm dicken $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schichten auf einer Au- (a, $c/a|_{\text{tfz}} = 0,79$) und Pt-Zwischenschicht (b, $c/a|_{\text{tfz}} = 0,87$) und in Abhängigkeit von der Ausrichtung der Fe-Pd-Einheitszelle. Die Linie ist jeweils eine Mittelung der Messpunkte.

Die Magnetostruktionsmessungen zeigen entlang der $[110]_{\text{tfz}}$ -Richtung ein anderes Verhalten als entlang $[100]_{\text{tfz}}$ -Richtung. Die Anisotropie ändert sich. Für die $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schicht auf Au beträgt beim Biegebalken parallel zum Magnetfeld $b_{\parallel} \approx 0 \text{ MPa}$ und senkrecht dazu im Mittel $b_{\perp} \approx 5 \text{ MPa}$. Auch für die $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schicht auf Pt ist dieser Verlauf erkennbar ($b_{\parallel} \approx 1 \text{ MPa}$ und

$b_{\perp} \approx 5 \text{ MPa}$). Die unterschiedlichen Verläufe \parallel und \perp können sowohl auf der Form- als auch auf der Kristallanisotropie beruhen.

Um den magnetoelastischen Gesamt-Kopplungskoeffizienten $b^{y,2}$ zu bestimmen, wird die Differenz $b^{y,2} = b_{\parallel} - b_{\perp}$ gebildet und mit $b_s = 2/3 \cdot b^{y,2}$ der Sättigungs-Kopplungskoeffizient b_s berechnet.⁴⁶ Da $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ auf zwei MgO-Substraten mit verschiedenen Orientierungen abgeschieden wurde, wird auch der Einfluss der kristallographischen Richtungen ausgewertet. Beim Vergleich des Sättigungs-Kopplungskoeffizient b_s in Tab. 4.1 fällt auf, dass dieser unabhängig von der Wahl der Zwischenschicht und der Orientierung der Fe-Pd-Einheitszelle ungefähr 3 MPa beträgt.

Tabelle 4.1: Vergleich der Sättigungs-Kopplungskoeffizienten b_s von $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ auf der Au- und Pt-Zwischenschicht.

	auf Au ($c/a _{\text{tfz}} = 0,79$)	auf Pt ($c/a _{\text{tfz}} = 0,87$)
$b_{s,\langle 100 \rangle}$	$3 \pm 0,5 \text{ MPa}$	$2 \pm 0,5 \text{ MPa}$
$b_{s,\langle 110 \rangle}$	$3,3 \pm 0,5 \text{ MPa}$	$4 \pm 0,5 \text{ MPa}$

Ein Vergleich mit Literaturwerten zu Fe-Pd ist schwierig. Die meisten Autoren haben Messungen an Massivproben durchgeführt und lediglich Magnetostruktionskonstanten bestimmt. Matsui und Adachi wiesen an $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Einkristallen bei Raumtemperatur eine Magnetostruktion von $\lambda_{\langle 100 \rangle} = 50 \text{ ppm}$ nach.⁸ Je tiefer die Temperatur oder je höher der Pd-Anteil, desto größer wurde λ . Wenige Messungen wurden bisher an Schichten durchgeführt. Wunderlich u. a.¹¹² konnten an polykristallinen $\text{Fe}_{56,3}\text{Pd}_{43,7}$ -Schichten parallel zum Magnetfeld $\lambda_{\parallel} = 200 \text{ ppm}$ messen. Mit den gegebenen elastischen Konstanten kann daraus ein magnetoelastischer Kopplungskoeffizient von $b_{\parallel} = 5,7 \text{ MPa}$ berechnet werden. Messungen, sowohl parallel als auch senkrecht zum Biegebalken, an geglühten, polykristallinen $2 \mu\text{m}$ dicken $\text{Fe}_{72}\text{Pd}_{28}$ -Schichten mit kfz -Struktur von Bechtold¹¹³ ergeben einen Sättigungs-Kopplungskoeffizient von $b_s = 2,3 \text{ MPa}$. Des Weiteren hat Bechtold¹¹³ beobachtet, dass infolge einer Glühung der Unterschied zwischen paralleler und senkrechter Messung im Vergleich zu der abgeschiedenen Schicht deutlich reduziert wurde. Innere Spannungen, die während der Abscheidung entstehen, werden durch die Wärmebehandlung abgebaut. Die genannten Literaturwerte für b stimmen gut mit den experimentell ermittelten Werten für die hier gezeigten $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schichten überein. Diese Werte sind jedoch niedriger als z. B. für das Te-Fe-Co System. Für $\text{Tb}(\text{Fe}_{0,45}\text{Co}_{0,55})_2$ ist $b_s = 40 \text{ MPa}$, jedoch werden hierfür Magnetfelder von 300 mT benötigt.¹¹⁴ Durch Viellagen-Verbunde kann das Feld reduziert werden, jedoch sinkt dadurch b_s auf $27,5 \text{ MPa}$.¹¹⁵ Im Vergleich zu anderen Fe-X-Legierungen mit

X = Al, Ga, Ge und Si liegt der magnetoelastische Kopplungskoeffizient b von Fe₇₀Pd₃₀ in der gleichen Größenordnung.¹¹⁶

Fe-Pd zeigt im Magnetfeld sowohl den MFG-Effekt als auch konventionelle Magnetostriktion. Bei der Magnetostriktion erfolgt die Änderung der Magnetisierungsrichtung im Allgemeinen durch Verschiebung von Domänengrenzen. Beim MFG-Effekt erfolgt die Längenänderung durch Umlagerung von Martensitvarianten, wobei die Martensitvarianten durch Zwillingsgrenzen verbunden sind. Die Kraft, die durch ein Magnetfeld auf eine Zwillingsgrenze wirkt, ist proportional zu der magnetokristallinen Anisotropieenergie. Nach Müllner u. a.⁵¹ kann die magnetfeldinduzierte Spannung $\sigma_{ZG,mag}$ auf eine Zwillingsgrenze mit

$$\sigma_{ZG,mag} = \frac{K_U}{s} \quad (4.7)$$

berechnet werden, wobei s die Scherung des Gitters ($s = \frac{1}{2} \left(\frac{a}{c} - \frac{c}{a} \right)$) und K_U die uniaxiale magnetokristalline Anisotropiekonstante ist.^{27,117} Der größte MFG-Effekt wird für Fe₇₀Pd₃₀ bei 77 K und einer tfz -Struktur ($c/a|_{tfz} = 0,94$) beobachtet. Mit einem $K_U = -180 \text{ kJ/m}^3$ kann so $\sigma_{ZG,mag} = 1,5 \text{ MPa}$ entlang der $[100]_{tfz}$ -Richtung berechnet werden. Der experimentell bestimmte Wert für b_s ist nur etwas höher als der Wert für $\sigma_{ZG,mag}$. Damit wird auch die fundamentale Ähnlichkeit des MFG-Effektes und der Magnetostriktion offensichtlich. Für beide liegt der Ursprung in der Spin-Bahn-Kopplung. Der Unterschied liegt darin, dass für Magnetostriktion ein Phasenübergang in die ferromagnetische Ordnung ausreicht. Für den MFG-Effekt ist zusätzlich noch ein ferroleastischer Übergang notwendig.

Für die Magnetostriktion kann somit die Anordnung der magnetischen Domänen einen erheblichen Einfluss auf b_s haben. Je nachdem welche Domänenwände und welche Orientierung der Domänen in der Schicht vorhanden sind, verändert sich das Verhalten im Magnetfeld. Erste optische Kerr-Untersuchungen der Domänenkonfiguration an den Schichten auf Au zeigen, dass die Formanisotropie keine Rolle für die Ausbildung der Domänen zu spielen scheint. Dagegen haben die entsprechenden kristallographischen Richtungen in Abhängigkeit zum Magnetfeld eine wichtigere Bedeutung. Weitere Kerr-Untersuchungen in Abhängigkeit von der Feldstärke und der Feldrichtung sind geplant.

4.5 Zusammenfassung des gedehnten Schichtwachstums

Bei der Abscheidung mittels Kathodenzerstäubung auf verschiedenen Zwischenschichten mit unterschiedlichen Gitterparametern können in dünnen epitaktischen $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30-X}\text{Cu}_X$ -Schichten (mit $X = 0, 3, 7$) verschiedene Strukturen eingestellt werden, die den kompletten Bain-Pfad wie für Massivproben abdecken und dessen Grenzen zu beiden Seiten überschreiten. Aufgrund der verschiedenen Gitterparameter der gewählten Zwischenschichten können Dehnungen von bis zu 60 % erreicht werden, was einer tetragonalen Verzerrung der Einheitszelle von $0,67 \leq c/a|_{\text{tfz}} \leq 1,09$ entspricht. Durch Zugabe von Cu kann das epitaktische Wachstum sogar noch leicht verbessert werden. Während für $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ eine sehr niedrige Abscheiderate von 0,024 nm/s verwendet werden muss um epitaktisches Wachstum zu ermöglichen, kann bei $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30-X}\text{Cu}_X$ die Abscheiderate eine Größenordnung höher sein (0,3 nm/s). Die Kohärenzlänge senkrecht zur Schichtebene, die mittels einer modifizierten Scherrer-Gleichung abgeschätzt wurde,⁹⁹ beträgt in etwa der Schichtdicke. Die hohe Abscheiderate erlaubt die Herstellung von dickeren $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30-X}\text{Cu}_X$ -Schichten in kürzerer Zeit. Die Röntgendiffraktogramme von $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30-X}\text{Cu}_X$ belegen, dass eine Abscheidung bei Raumtemperatur makroskopische Ausscheidungen verhindert, die bei geglühten Schichten schon ab einem Cu-Gehalt von 6 at.% auftreten.⁹²

Die Fixierung der Struktur unabhängig von der Temperatur erlaubt, die intrinsischen und extrinsischen magnetischen Eigenschaften entlang und jenseits der Grenzen des Bain-Pfades für eine feste Zusammensetzung zu bestimmen.

Bei den intrinsischen magnetischen Eigenschaften zeigen die spontane Sättigungspolarisation J_S , die Curie-Temperatur T_C und die magnetokristalline Anisotropieenergie MKA eine starke Abhängigkeit von der tetragonalen Verzerrung. Entlang des Bain-Pfades nehmen die Werte für J_S und T_C stark ab. Bei einer tetragonalen Verzerrung von $c/a|_{\text{tfz}} = 0,97$ wird für J_S ein Wert von 1,5 T und $T_C = 652 \text{ K}$ ermittelt. Dieser Wert liegt nahe der Curie-Temperatur von kfz - $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Massivproben mit $T_C = 600 \text{ K}$.^{37,102} Mit größeren Verzerrungen von $c/a|_{\text{tfz}} > 1$ steigen sowohl J_S als auch T_C wieder an. Durch Zugabe weniger Atomprozent Cu ($\leq 7 \text{ at.}\%$) wird die Curie-Temperatur dagegen weniger beeinflusst als die Sättigungspolarisation. Letztere erreicht nur noch 80 % des J_S der $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schichten. Trotzdem sind diese Werte immer noch deutlich höher als 0,76 T für das Prototypsystem Ni-Mn-Ga.¹⁰⁴ Bei der magnetokristallinen Anisotropie ist ein anderer Verlauf zu sehen, wobei diese für den magnetischen Formgedächtniseffekt eine wichtige Rolle einnimmt. Die magnetokristalline Anisotropieenergie repräsentiert den maximalen Energieeintrag, der durch ein externes Magnetfeld aufgebracht werden kann um Zwillings-

grenzen im Magnetfeld zu bewegen. Die experimentellen Werte für beide Anisotropiekonstanten, K_1 und K_3 , zeigen mit ansteigendem $c/a|_{\text{tfz}}$ bis 1,0 eine Änderung im Vorzeichen von positiven zu negativen Werten. Der Nulldurchgang liegt nahe der krz -Struktur. Entlang des Bain-Pfades bildet sich bei der tfz -Struktur ($c/a|_{\text{tfz}} = 0,94$) ein Maximum für $|K_1|$. Für $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ beträgt $K_1 = -1,6 \cdot 10^5 \text{ Jm}^{-3}$ und ist in guter Übereinstimmung zu Einkristallen und theoretisch berechneten MKA -Energien.^{27,106} Wobei genau für die tfz -Struktur die höchste magnetische Anisotropie beobachtet wird, bei der der MFG-Effekt am größten ist. Für $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30-x}\text{Cu}_x$ wird durch die Zugabe von 3 at.% Cu der absolute Wert der Anisotropie mit $K_1 = -2,4 \cdot 10^5 \text{ Jm}^{-3}$ deutlich erhöht. Damit kann bei Raumtemperatur eine leicht höhere Anisotropiekonstante als bei Ni-Mn-Ga erreicht werden. Für einen 14M-Einkristall beträgt $K_1 = 1,7 \cdot 10^5 \text{ Jm}^{-3}$.¹⁰³ Höhere Werte wurden lediglich bei sehr tiefen Temperaturen^{104,108} beobachtet, wobei dieser Effekt auch schon bei epitaktischen $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schichten von Buschbeck¹¹⁸ gezeigt werden konnte.

Die experimentellen Werte der extrinsischen Eigenschaften für H_S und H_C geben einen Hinweis auf eine mögliche Phasenumwandlung entlang des Bain-Pfades, da sich diese aus dem Einfluss von Struktur und intrinsischen magnetischen Eigenschaften ergeben. Die absoluten Werte ähneln den Werten von geglühten, epitaktischen $\text{Fe}_{100-x}\text{Pd}_x$ -Schichten,¹¹¹ bei denen auch eine Phasenumwandlung für $\text{Fe}_{72}\text{Pd}_{28}$ mit temperaturabhängiger Röntgendiffraktometrie nachgewiesen werden konnte. Durch Zulegieren von Cu bleiben jedoch die extrinsischen Werte im Gegensatz zu den intrinsischen Kennwerten unbeeinflusst. Für die hochsymmetrischen Strukturen – krz und kfz – sind H_S und H_C in der Schichtebene fast Null, wohingegen nahe der tfz -Struktur die Werte maximal werden. Für H_S senkrecht zur Schichtebene ist eine kontinuierliche Abnahme zu sehen. Eine Bestätigung dieses Trends kann durch einen stark vereinfachten Vergleich mit der Sättigungspolarisation erfolgen. Vernachlässigt man die magnetokristalline Anisotropie, gilt als erste Näherung $\mu_0 H_S = J_S$ und beide Werte stimmen gut überein.

Dass bei den hier gezeigten Schichten mit 3 at.% und 7 at.% Cu kaum Unterschiede in den magnetischen Eigenschaften gemessen wurden, kann ein Hinweis auf strukturelle oder chemische Inhomogenitäten auf der Nanometerskala sein, z. B. eine Tendenz zu einer leichten $L1_0$ Ordnung mit Antiphasengrenzen. Mößbauer-Untersuchungen an Fe-Pd-Cu-Splats mit < 1 at.% Cu deuten eine kurzreichweitige chemische Ordnung an.¹¹⁹ Des Weiteren sagen Simulationen zu eisenreichen Fe-Pd-Legierungen eine Ausbildung einer schichtartigen Ordnung ($L1_0$ oder $Z1$) voraus,^{120,121} während die kubische $L1_2$ -Struktur aus energetischen Gründen nicht in Betracht kommt.³⁶ Jedoch sollte die kurzreichweitige Ordnung auf der Nanometerskala den Formgedächtniseffekt nicht stark behindern,¹²² evtl. sogar eine Art Zwei-Wege-Effekt hervorrufen. Um diesen Aspekt genauer zu untersuchen, sind weitere Untersuchungen, z. B. mit Mößbauer, geplant.

Sowohl die Ergebnisse der Strukturuntersuchungen als auch zu den magnetischen Eigenschaften können mittels DFT-Rechnungen von M. E. Gruner bestätigt werden. Berechnete Energiewerte in Abhängigkeit von der tetragonalen Verzerrung und der chemischen Zusammensetzung zeigen,^{21,36,93} dass aufgrund der flachen Energiekurve metastabile Strukturen in $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ - und $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30-x}\text{Cu}_x$ -Schichten hergestellt werden können. Frühere DFT-Rechnungen zu ungeordneten Systemen erforderten immer ideale Gitterpositionen der Atome. Erlaubt man leichte Abweichungen von diesen Gitterpositionen, ändert sich der Kurvenverlauf. Relaxierte Gitterpositionen verschieben das globale Minimum von kfz zu krz und führen zu einem weiteren lokalen Minimum jenseits des Bain-Pfades ($c/a|_{\text{tfz}} = 1,08$). Durch das Zulegieren von Cu wird die Energiedifferenz zwischen kfz und krz von 15 auf 12 meV/Atom verringert, was das verbesserte epitaktische Wachstum von $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30-x}\text{Cu}_x$ auch bei großen Abscheideraten erklären könnte. Mit diesen Erkenntnissen werden anschließend die intrinsischen magnetischen Eigenschaften theoretisch abgeschätzt und mit experimentellen Werten für J_S und T_C verglichen. Sowohl entlang des Bain-Pfades als auch jenseits der Grenzen, ist unter Berücksichtigung der adaptiven Nanoverzerrung eine gute Übereinstimmung zu sehen.

Neben der Änderung der Kristallstrukturen und der magnetischen Eigenschaften wird auch eine Änderung der elektronischen Struktur nachgewiesen. Wie bei den magnetischen Messungen wurde der Vorteil epitaktischer Schichten gegenüber Massivproben genutzt, alle Kristallstrukturen ohne Veränderung der Temperatur oder der chemischen Zusammensetzung untersuchen zu können. In Abhängigkeit von der tetragonalen Verzerrungen wird eine Spin-Bahn-Aufspaltung des $2p$ -Zustandes beobachtet, sowie eine weitere Aufspaltung ΔE_{WW} für den $\text{Fe-}p_{3/2}$ -Zustand aufgrund von Austauschwechselwirkungen. Des Weiteren wurde mittels Valenzbandspektroskopie die Valenzelektronendichte von $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ an $\text{Fe-}d$ und $\text{Pd-}d$ untersucht. Dabei zeigt sich deutlich ein Unterschied bei einer Bindungsenergie von -2,5 eV, jedoch kaum bei der Fermi-Energie. Um diesen Effekt besser verstehen zu können, wurden die gemessenen Spektren mit berechneten Zustandsdichten von M. E. Gruner verglichen.³⁶

Eine tetragonale Verzerrung bietet nicht die einzige Möglichkeit Energie zu reduzieren. Statt des Band-Jahn-Teller-Effektes³⁴ kann eine Relaxation bzw. Modulation der Gitterstruktur zu einem ähnlichen Effekt führen.³¹ DFT-Rechnungen der Energielandschaft entlang der tetragonalen Verzerrung zeigen, dass durch Relaxation der Gitterpositionen das globale Minimum von der kfz - zur krz -Struktur verschoben wird. Man kann daher annehmen, dass der Band-Jahn-Teller-Effekt nicht die alleinige Ursache für die kfz - tfz -Umwandlung ist. Ähnlich wie für die Energiekurven und wie bei den magnetischen Eigenschaften sind die Zustandsdichten auch für relaxierte Gitterpositionen berechnet worden. Für krz und kfz ist bei der Fermi-Kante eine Verringerung der

Zustandsdichte durch Relaxation zu beobachten, wobei die gleiche Änderung auch für tetragonale Verzerrungen auftritt und damit im Wettbewerb steht. Nach der Relaxation sind sich beide Strukturen nahe der Fermi-Kante sehr ähnlich, was die Spektroskopiemessungen bestätigen. Durch das Relaxieren ändert sich jedoch die Breite des *d*-Bandes. Dieses Verhalten beruht auf dem Größeneffekt, d. h. den unterschiedlichen Atomradien und den Abständen der nächsten Nachbarn für Fe und Pd und der damit verbundenen verringerten Wechselwirkung zwischen den Pd-Orbitalen.

5 Relaxationsprozesse von Fe-Pd-Schichten

Im vorherigen Kapitel konnte gezeigt werden, dass mittels Kathodenzerstäubung auf unterschiedlichen Zwischenschichten epitaktische $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ - und $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30-x}\text{Cu}_x$ -Schichten mit verschiedenen Strukturen hergestellt werden können. Die 50 nm dünnen Schichten zeigen tetragonale Verzerrungen von $0,67 \leq c/a|_{\text{tfz}} \leq 1,09$, die über die krz - und kfz -Grenzen des Bain-Pfades von Massivproben hinausgehen. Die flache Energielandschaft in Abhängigkeit von der tetragonalen Verzerrung, wie sie DFT-Rechnungen ergeben, macht plausibel, warum es über einen so großen Verzerrungsbereich zu kohärentem Wachstum kommen kann. Nach van der Merve steht erst bei großen Schichtdicken eine ausreichend hohe Energie zur Verfügung, um Versetzungen einzubauen.¹²³ Dennoch existieren auch für Materialien mit einer flachen Energielandschaft kritische Schichtdicken, oberhalb derer Relaxation auftritt. In diesem Kapitel werden die kritische Schichtdicke sowie Relaxationsmechanismen für die verschiedenen Strukturen und Herstellungsparameter für das Fe-Pd-System vorgestellt.

5.1 Zwillingsbildung

Hochfeste Materialien, Multiferrorika und Formgedächtnislegierungen zeigen verschiedene Arten von Zwillingen, die alle großen Einfluss auf die funktionellen Eigenschaften ausüben. Dabei kann Verzwillingung auf verschiedene Weise entstehen wie z. B. durch Verformung,^{124–126} Schichtwachstum,¹²⁷ Erholung und/oder Rekristallisation¹²⁸ oder Phasenumwandlung.^{129,130} Bereits 1938 wurde Fe-Pd als Mustersystem für martensitische Umwandlung und Verzwillingung vorgestellt.¹³¹ In diesem Teil der Arbeit werden Experimente und Simulationen zu verschiedenen Zwillingsphänomenen im Fe-Pd-System verglichen. Die Möglichkeit, alle Phasen mit einem Parameter ($c/a|_{\text{tfz}}$) zu beschreiben, wird auch in diesem Kapitel benutzt. Da das Substrat als absolutes Referenzsystem verwendet wird, kann man mit Polfiguren integrale und somit statistisch

aussagekräftige Angaben zu Struktur und auftretende Orientierungsbeziehungen machen. Diese werden anschließend mit Simulationen zu verschiedenen Zwillingsarten verglichen.

5.1.1 Kristallographie der Zwillingsmodi

In der klassischen Theorie entsteht ein Zwilling durch Umorientierung des Matrix-Gitters mittels Atomverschiebungen.^{125,132} Diese ist äquivalent zu einer einfachen Scherung der Gitterpunkte (Abb. 5.1). Die invariante Ebene und die dazugehörige Scherrichtung sind K_1 und $\bar{\eta}_1$. Die zweite ungestörte (rotierte) Ebene ist K_2 mit $\bar{\eta}_2$. Die Ebene senkrecht zu K_1 und K_2 spannt die Scherebene S auf. Mit der Notation von Bilby und Crocker können so alle Zwillingsmodi mit der Form $\{hkl\}\langle uvw\rangle$ beschrieben werden. Die Elemente dieser Notation gehören zu der Zwillingsebene $\{hkl\}$ und der Scherrichtung $\langle uvw\rangle$. Der einzelne Zwillingsmodus ist durch feste K_1 und $\bar{\eta}_2$ (bzw. K_2 und $\bar{\eta}_1$) definiert. Zur ergänzenden Beschreibung wird oft zusätzlich noch die Scherung s angegebenen. Zwillinge werden anhand dieser Elemente in verschiedene Arten eingeteilt. Wenn K_1 und $\bar{\eta}_2$ rational sind, entsprechen diese Zwillinge dem Typ I. Wenn K_2 und $\bar{\eta}_1$ rational sind, dann sind es Zwillinge vom Typ II. Wenn alle vier Elemente rational sind, werden sie als Mischzwillinge (compound twins) bezeichnet.^{125,132} In der Literatur sind weitere Notationen zu finden, wie von Bhattacharya¹²⁹ zur Beschreibung der Struktur während einer martensitischen Umwandlung. Für die Einteilung der Zwillinge werden nur zwei Elemente benötigt, die invariante Ebene K_1 und die dazugehörige Scherrichtung $\bar{\eta}_1$.

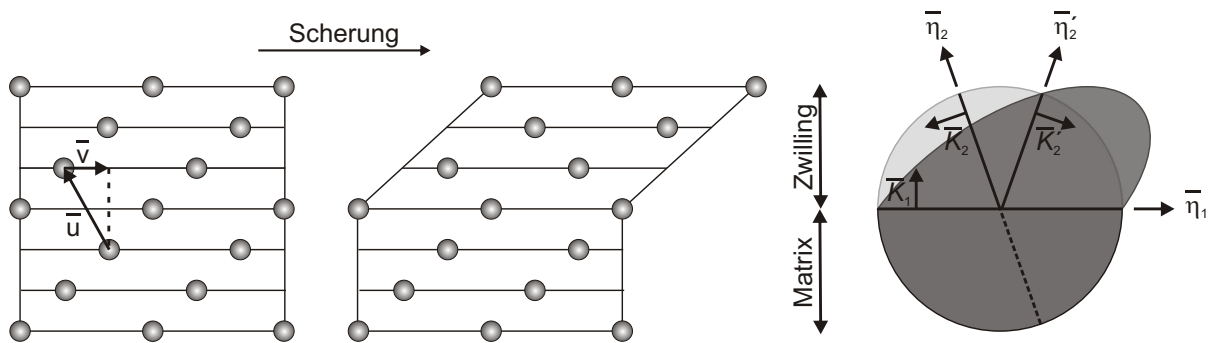


Abbildung 5.1: Schematische Verzwillingung durch Scherung der Atome entsprechend den Gittervektoren und Darstellung der Zwillings Elemente in der Einheitskugel. K_1 und K_2 sind zwei ungestörte Ebenen mit den dazugehörigen Scherrichtungen $\bar{\eta}_1$ und $\bar{\eta}_2$. Die Ebenennormalen von K_1 und K_2 sowie $\bar{\eta}_1$ spannen die Scherebene auf. Die aus der Scherung transformierte Ebene und die dazugehörige Scherrichtung des Zwillings sind durch K_2' und $\bar{\eta}_2'$ gekennzeichnet. Adaptiert von Christian und Bhattacharya.^{125,133}

In Abb. 5.1 ist der Mechanismus der Verzwillingung vereinfacht dargestellt. Durch eine Scherung der Atome entsprechend der Gittervektoren wird der obere Teil aus der ursprünglichen Lage verschoben. Die homogene Scherung kann mit $\bar{v} = S\bar{u}$ beschrieben werden, wobei \bar{v} und \bar{u} Gittervektoren von Matrix und Zwilling sind und S ein Tensor zweiter Stufe. Für die Darstellung in der Einheitskugel werden die Zwillingsselemente verwendet. Die Matrix ist durch die untere Halbkugel dargestellt, die obere hellgraue Halbkugel entspricht der ungestörten Matrix vor der Scherung. Nach der Scherung ist die obere Halbkugel verzerrt (dunkelgrau). K_1 und K_2 sind die zwei Ebenen der Matrix mit den dazugehörigen Scherrichtungen $\bar{\eta}_1$ und $\bar{\eta}_2$. Die aus der Scherung transformierte Ebene und die dazugehörige Scherrichtung des Zwillings sind durch K'_2 und $\bar{\eta}'_2$ gekennzeichnet und die Ebene liegt sowohl auf dem Kreis der Matrix als auch auf dem des Zwillings.

Gewöhnlich werden die grundlegenden Eigenschaften der Zwillingsbildung nur für kubische Systeme mit kfz - und krz -Struktur diskutiert. Der häufigste Zwillingsmodus für kfz -Metalle ist $\{111\}_{kfz}\langle 11\bar{2}\rangle_{kfz}$, und für krz -Metalle $\{112\}_{krz}\langle 11\bar{1}\rangle_{krz}$.^{124,125} Da die Normalen der Zwillings Ebenen und die Scherrichtung rational sind, werden beide als Mischzwillinge bezeichnet.¹³² Die Orientierungsbeziehung, die Matrix und Zwilling verbindet, kann entweder durch eine Rotation von 180° um die Normale der Zwillings Ebene oder um die Scherrichtung beschrieben werden. Bei Vorhandensein einer Inversionssymmetrie entspricht eine 180° Drehung auch einer Spiegeloperation an einer Ebenen senkrecht zur entsprechenden Drehachse.

Für eine kfz -Struktur tritt kein krz -Zwillingsmodus auf, da das Gitter nur in seine Identität transformiert werden würde. Für ein tetragonal verzerrtes Gitter ($0,71 < c/a|_{tfz} < 1$) ist das nicht mehr der Fall. Entsprechend der oben genannten allgemeinen Beschreibung und der Notation des Bain-Pfades^{23,134} können die elementaren Zwillingsmodi auf den gesamten Bain-Pfad angewendet werden und es ergeben sich folgende Identitäten¹³⁴ (siehe auch Abb. 2.2 in Kap.2):

$$\{111\}_{tfz}\langle 11\bar{2}\rangle_{tfz} \equiv \{101\}_{trz}\langle 10\bar{1}\rangle_{trz} \text{ und } \{112\}_{trz}\langle 11\bar{1}\rangle_{trz} \equiv \{101\}_{tfz}\langle 10\bar{1}\rangle_{tfz}.$$

Dadurch können sowohl Verformungszwillinge als auch Umwandlungszwillinge mit dem gleichen Konzept beschrieben werden. Darüber hinaus erlaubt dieses Konzept auch einen Vergleich der elastischen Energien für die verschiedenen Zwillinge. Die Formänderung durch Scherung führt zu einer elastischen Verzerrung und damit zu einem Anstieg der Verzerrungsenergie E_V , die proportional zu s^2 ist.^{125,133} Für Verformungszwillinge gilt $E_V = (c/r)Gs^2$ und für Umwandlungszwillinge $E_V = (c/r)G(s^2 + \delta^2)$. G ist der Schubmodul der Matrix, c/r das Verhältnis Dicke zu Länge der Zwillinge und δ die Normale der Habitebene. Um ihre Energie zu verringern, werden diese Zwillinge eher lang und dünn (c/r -Verhältnis minimiert).

Weiterhin ist bekannt, dass in verzwilligten Materialien die Verzerrungsenergie und die Grenzflächenenergie in Konkurrenz zueinander stehen.¹³⁵ Für viele Metalle ist die Zwillingsgrenzenenergie für Verformungs-, Wachstums- und Glühzwillinge niedrig, da diese ein Koinzidenzgitter aufweisen.¹³⁶ Je mehr Atome auf Punkte des Koinzidenzgitters passen, desto geringer ist die Energie der Grenze. Umwandlungszwillinge weisen kein Koinzidenzgitter auf. Die mit $\{101\}_{\text{tfz}}$ -Umwandlungszwillingen verbundene Scherenergie steigt in der linear-elastischen Theorie quadratisch mit der tetragonalen Verzerrung der Einheitszelle an. Daher kann man annehmen, dass Verformungszwillinge leichter gebildet werden können. Des Weiteren muss die Dehnung der Probe beachtet werden, die durch Verzwilligung kompensiert werden kann.

Während für Materialien mit kubischer Symmetrie Verformungszwillinge die einzige Alternative zu elastischer Verformung sind, gibt es für tetragonal verzerrte martensitische Materialien zwei Möglichkeiten. Für kleine Dehnungen der Probe bewegen sich zuerst die Zwillingsgrenzen der Umwandlungszwillinge. Wenn dieser Mechanismus abgeschlossen ist (z. B. in einem Invariantenzustand), können Verformungszwillinge auftreten. Für große Verzerrungen werden beide Zwillingsmechanismen, möglicherweise sogar gleichzeitig, erwartet.

5.1.2 Simulation der Polfiguren

Simulation von *kfz*- und *krz*-Typ Zwillingen

Anhand des Bain-Konzepts und aufgrund des festen Referenzsystems durch das MgO-Substrat können alle Zwillingsmodi in einer Polfigur mit den folgenden mathematischen Grundlagen simuliert werden^a. Für die Grenzfälle *kfz* und *krz* führen die gegensätzlichen Zwillingsreaktionen zu einer Transformation des Gitters in seine Identität. Der $\{111\}_{\text{tfz}}\langle 11\bar{2}\rangle_{\text{tfz}}$ Modus des *kfz*-Zwillingstyps deckt sich mit der zweizähligen Drehachse des *krz*-Systems, und der *krz*-Zwillingstyp mit $\{112\}_{\text{trz}}\langle 11\bar{1}\rangle_{\text{trz}}$ mit der zweizähligen Drehachse des *kfz*-Systems. Die dazugehörige Scherung *s* der Zwillinge in Abhängigkeit von $c/a|_{\text{tfz}}$ ist in Abb. 5.2 dargestellt und kann über folgende geometrische Beziehung beschrieben werden:

$$s_{\{111\}_{\text{tfz}}\langle 11\bar{2}\rangle_{\text{tfz}}} = \frac{|1 - 2(c/a_{\text{tfz}})^2|}{\sqrt{2}c/a_{\text{tfz}}} \quad (5.1)$$

$$s_{\{112\}_{\text{trz}}\langle 11\bar{1}\rangle_{\text{trz}}} = \frac{|(c/a_{\text{trz}})^2 - 2|}{\sqrt{2}c/a_{\text{trz}}} \quad (5.2)$$

^aDas Script wurde von A. Kauffmann (IFW Dresden) geschrieben.

Für einen *kfz*-Zwillingsstyp mit $\{111\}_{\text{tfz}}\langle 11\bar{2}\rangle_{\text{tfz}}$ beträgt die entsprechende Scherung für eine *krz*-Struktur Null. Mit größer werdender Verzerrung nimmt diese zu und erreicht für die *kfz*-Struktur den Maximalwert von $1/\sqrt{2}$:

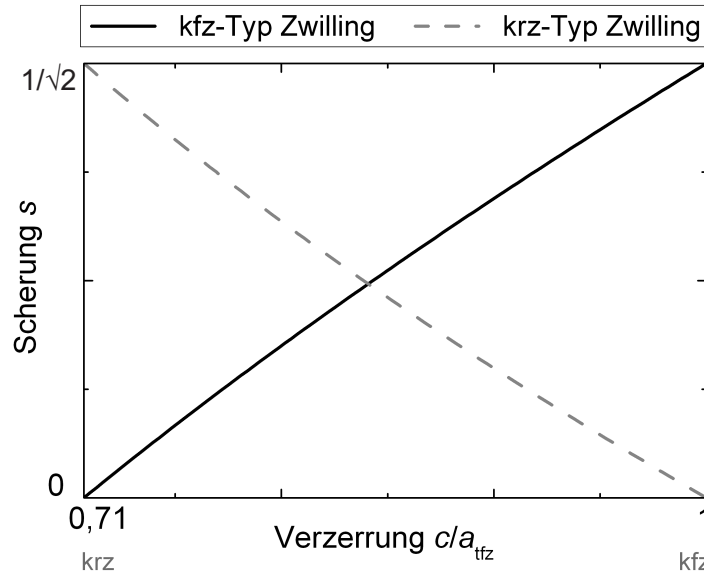


Abbildung 5.2: Scherung s in Abhängigkeit von der tetragonalen Verzerrung $c/a|_{\text{tfz}}$ für den *kfz*-Zwillingsstyp mit $\{111\}_{\text{tfz}}\langle 11\bar{2}\rangle_{\text{tfz}}$ und den *krz*-Zwillingsstyp mit $\{112\}_{\text{trz}}\langle 11\bar{1}\rangle_{\text{trz}}$.¹³⁷

Für die Untersuchungen zu den Orientierungsänderungen im Zusammenhang mit den verschiedenen Zwillingsarten werden unter anderem $\{111\}_{\text{tfz}}$ -Polfiguren (äquivalent zu der $\{101\}_{\text{trz}}$ -Polfigur) der Fe-Pd-Schichten betrachtet. Indem die Transformation mittels Rotation beschrieben wird, werden die entsprechenden Orientierungen der Zwillingsvarianten unter Verwendung der Rotationsmatrix auf das Basis-Koordinatensystem der Matrix berechnet. Der Ausdruck Matrix bezieht sich hier auf den epitaktisch gewachsenen Teil der Schicht. Die Pole in den Polfiguren werden durch die Vektoren der Ebene (hkl) bezogen auf das MgO-Substrat bestimmt. Die erste und zweite Generation an Zwillingen wird entsprechend durch rote Kreise bzw. blaue Dreiecke dargestellt. Der Begriff zweite Generation bei den *krz*- und *kfz*-Typ-Zwillingen steht für Zwillinge die durch eine Zwillingsoperation auf den vorherigen Zwilling dargestellt werden. Die Auswirkungen des *kfz*-Zwillingsstyps mit $\{111\}_{\text{tfz}}\langle 11\bar{2}\rangle_{\text{tfz}}$ und des *krz*-Zwillingsstyps mit $\{112\}_{\text{trz}}\langle 11\bar{1}\rangle_{\text{trz}}$ sind für die Grenzfälle *krz* und *kfz* des Bain-Pfades in Abb. 5.3 gegenübergestellt. Aufgrund der vierzähligen Symmetrie der (001) orientierten epitaktischen Schicht ist es ausreichend nur einen Quadranten zu zeigen.

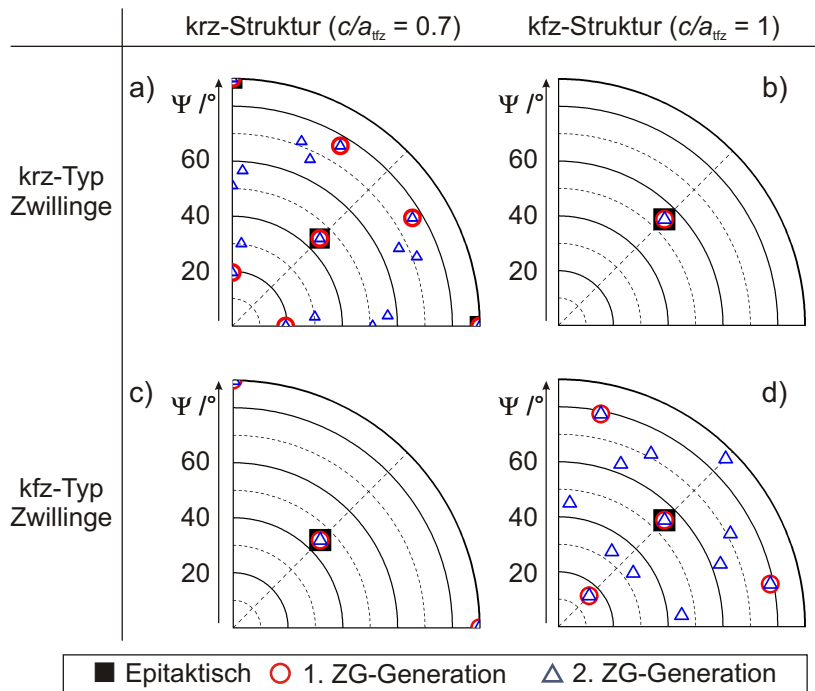


Abbildung 5.3: Polfigursimulationen des *kfz*-Zwillingstyps mit $\{111\}_{\text{tfz}}\langle 112\rangle_{\text{tfz}}$ und des *krz*-Zwillingstyps mit $\{112\}_{\text{trz}}\langle 111\rangle_{\text{trz}}$ für die Grenzfälle *krz* und *kfz* des Bain-Pfades. Für die gegensätzlichen Zwillingsreaktionen führt die Transformation zu deren Identität.¹³⁷

Simulation von Umwandlungszwillingen

Bei einer martensitischen Umwandlung bildet sich eine Habitebene, in der Austenit und Martensit verbunden sind und die eine geringe Grenzflächenenergie besitzt. Die Habitebene muss kompatibel sein, d. h. sie darf nicht zu langreichweitigen elastischen Spannungen führen. Um dies zu gewährleisten, wächst der Martensit verkippt und verdreht auf dem Austenit auf. Die einzelnen Martensitvarianten werden durch Zwillingsgrenzen voneinander getrennt. Die Größe der Varianten hängt von der elastischen Energie und der Zwillingsgrenzenenergie ab. Bei kleinen Martensitvarianten sinkt die elastische Energie, im Gegenzug nimmt die Dichte der Zwillingsgrenzen zu. Die gleichzeitige Minimierung beider Energien bestimmt die Größe der Martensitvarianten.

Mathematisch kann eine Verzwilligung durch eine Rotation beschrieben werden. Bains Konzept alleine kann z. B. keine martensitische Umwandlung beschreiben, da eine tetragonale Verzerrung (ohne Verdrehung und Verzwilligung) keine Ausbildung einer kompatiblen Zwillingsgrenze erlaubt. Dieses Problem kann mithilfe der phänomenologischen Martensittheorie (Phenomenological Theory of Martensite Crystallography, PMTC) anknüpfend an Wechsler-Lieberman-

Read (WLR)¹²⁹ gelöst werden^b. Für die Untersuchungen werden auch hier verschiedene Polfiguren der Fe-Pd-Schichten betrachtet. Im Gegensatz zu den *kfz*- und *krz*-Zwillingstypen werden hier nur Zwillinge der ersten Generation gezeigt. Die Beschreibung erste und zweite Generation an Zwillingen wird bei der martensitischen Umwandlung verwendet, um die hierarchische Struktur¹³⁵ und ein Zwilling-im-Zwilling Gefüge^{85,138} zu beschreiben. In den hier vorgestellten Ergebnissen werden nur Martensitvarianten mit c_{tfz} in der Schichtebene und ungefähr parallel zu den Substratkanten beobachtet. Das liegt daran, dass dünne Schichten im Vergleich zu Massivproben eine reduzierte Symmetrie aufweisen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die anderen, in Massivproben auch möglichen, Varianten mit der c_{tfz} -Achse senkrecht zur Schichtebene nicht in den simulierten Polfiguren eingezeichnet. Alle auftretenden Martensitvarianten mit c_{tfz} in der Schichtebene werden durch Kreise dargestellt. Aufgrund der vierzähligen Symmetrie der (001) orientierten epitaktischen Schichte (Matrix bezogen auf den Austenit) ist es auch hier ausreichend nur einen Quadranten zu zeigen.

5.1.3 Verformungs- und Wachstumszwillinge des *kfz*-Typs

Frühere Untersuchungen von Buschbeck u. a.¹⁸ zeigten, dass durch Variation der Zusammensetzung ohne zusätzliche Zwischenschichten in $\text{Fe}_{100-x}\text{Pd}_x$ -Schichten verschiedene Strukturen von *krz* bis zu *tfz* eingestellt werden konnten. Diese Untersuchungen zeigten aber auch, dass diese mittels gepulster Laserabscheidung hergestellten Schichten eine sehr geringe kritische Schichtdicke von ≈ 20 nm haben. Spannungsmessungen von Edler u. a. ergaben für dicke Fe-Pd-Schichten auf MgO-Substraten Schichtspannungen von bis zu 700 MPa.¹³⁹ Hohe Spannungen haben eine große elastische Energie zur Folge. Durch Bildung von Verformungs- bzw. Wachstumszwillingen, die den Einbau von Zwillingsgrenzen mit geringer Grenzflächenenergie erfordern, kann diese reduziert werden.

In einer REM-Aufnahme der Oberfläche einer mittels gepulster Laserabscheidung hergestellten 300 nm $\text{Fe}_{57}\text{Pd}_{43}$ -Schicht (Abb. 5.4) ist ein feinverzwillingtes Gefüge zu erkennen, bei dem die Zwillingsgrenzen einen Winkel von 45° bezogen auf die $\text{MgO}\langle 100 \rangle$ -Kanten haben. Die Morphologie mit langen, schmalen Zwillingen kann mit der Aussage zur Verzerrungsenergie aus Abschnitt 5.1.1 erklärt werden. Für die Zusammensetzung $\text{Fe}_{57}\text{Pd}_{43}$ wird nach dem Phasendiagramm eine *kfz*-Struktur erwartet. Strukturuntersuchungen ergaben eine leicht verzerrte *tfz*-Struktur mit $c/a|_{tfz} = 0,97$ und einer in der Schichtebene liegenden c_{tfz} -Achse parallel zu den $[100]$ - und $[010]$ -Kanten des MgO-Substrats.

^bDie Rechnungen wurden von R. Niemann (IFW Dresden) durchgeführt. Eine kurze Beschreibung befindet sich in Anhang C.

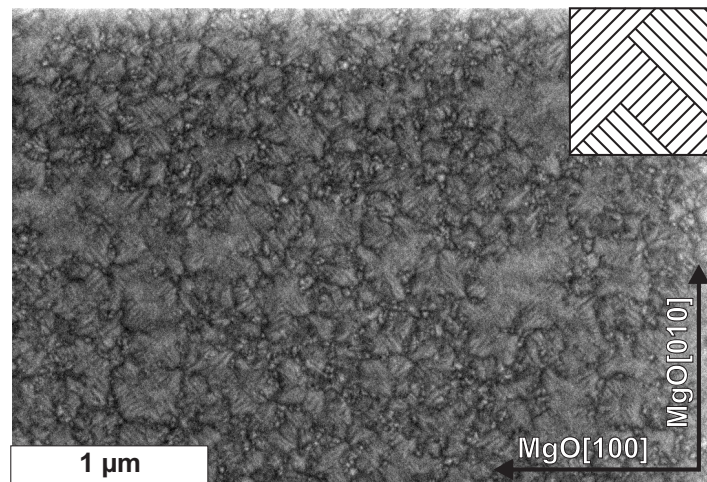


Abbildung 5.4: REM-Aufnahme der Oberfläche einer 300 nm $\text{Fe}_{57}\text{Pd}_{43}$ -Schicht auf MgO. Die Kanten des Bildes sind parallel zu $[100]$ - und $[010]$ -MgO-Kanten. Es ist ein feinverzwillingtes Gefüge zu erkennen. Die Zwillingsgrenzen verlaufen in einem Winkel von 45° bezogen auf die $[100]$ - und $[010]$ -Kanten des MgO-Substrats. Das kleine Bild zeigt eine schematische Darstellung des Gefüges.¹³⁷

Mit Messungen von $\{111\}_{\text{tfz}}$, $\{202\}_{\text{tfz}}$, $\{200\}_{\text{tfz}}$ und $\{311\}_{\text{tfz}}$ -Polfiguren wurden Textur und Orientierungsbeziehungen untersucht (Abb. 5.5). Für diese Schicht können alle vier Polfiguren gemessen und ausgewertet werden, da zum einen die Intensitäten der Fe-Pd-Reflexe hoch genug sind und es zum anderen kaum zu Überlagerung mit Reflexen des MgO-Substrats kommt. In Abb. 5.5 ist auf der rechten Seite die gemessene und auf der linken Seite die simulierte Polfigur dargestellt.

Zusätzlich zu den Polen der epitaktisch gewachsenen Matrix sind in allen Polfiguren weitere Intensitäten sichtbar. Diese zusätzlichen Intensitäten sind schwächer als der Pol des epitaktischen Teils. Beim Vergleich der gemessenen mit der simulierten Polfigur können alle Intensitäten mit $\{111\}_{\text{tfz}}\langle 11\bar{2}\rangle_{\text{tfz}}$ Verformungs-/Wachstumszwillingen erklärt werden. Die Simulation der ersten Zwillingsgeneration (rote Kreise, alle möglichen Lösungen) stimmen in Anzahl und Position mit den gemessenen Polen überein. Die sichtbare Aufspaltung bereits ab der ersten Zwillingsgeneration entsteht durch die zwei möglichen Orientierungen der c_{tfz} -Achse entlang MgO $[100]$ und $[010]$ und der tetragonalen Verzerrung des Gitters mit $c/a|_{\text{tfz}} = 0,97$. Für eine kubische Struktur ($c/a|_{\text{tfz}} = 1$) wäre kein Unterschied zwischen den beiden Orientierungen entstanden. Eine weitere Relaxation bei Schichtwachstum mit hohen Spannungen kann durch Verzwillingung zweiter und höherer Ordnung erfolgen. Im vorliegenden Fall sind Intensitäten durch Zwillinge zweiter Generation in den $\{111\}_{\text{tfz}}$ und $\{311\}_{\text{tfz}}$ -Polfiguren zu erkennen (Abb. 5.5a und d).

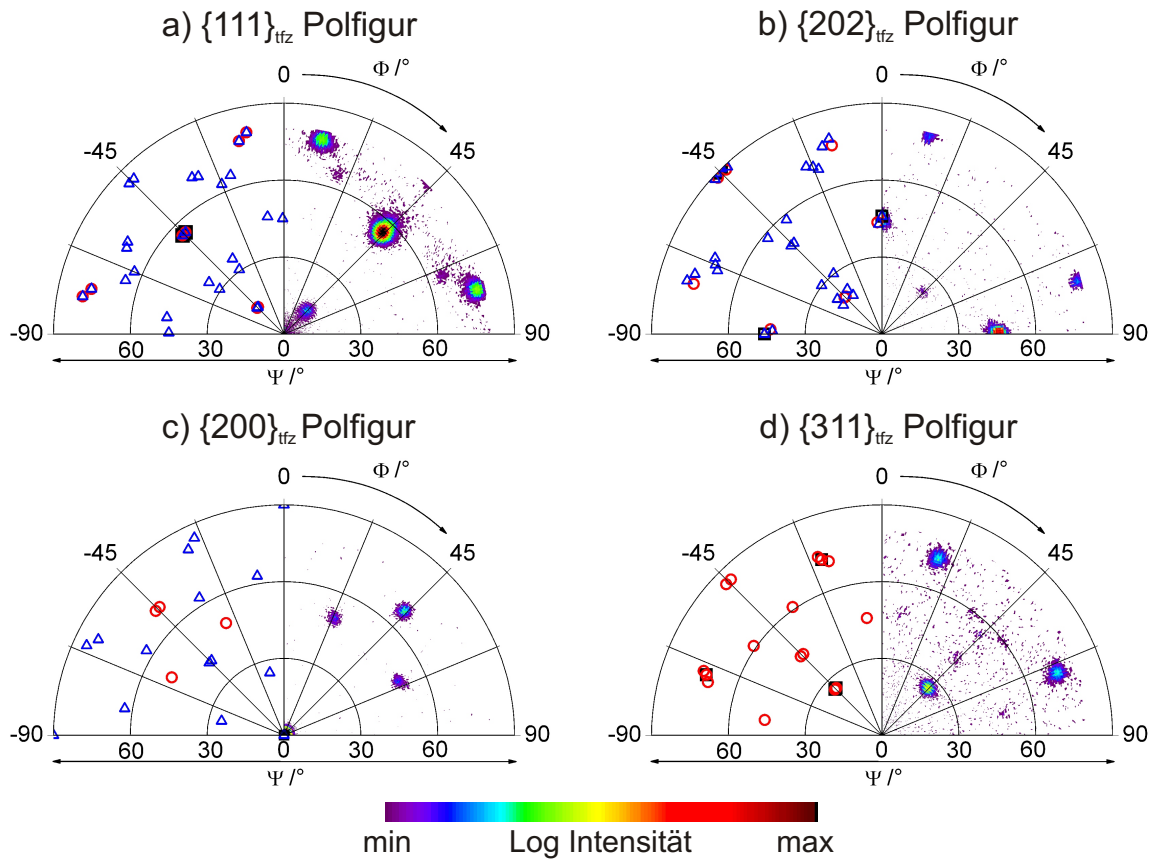


Abbildung 5.5: Vergleich der gemessenen (rechte Quadrant) mit den simulierten (linker Quadrant) $\{111\}_{\text{tfz}}$, $\{202\}_{\text{tfz}}$, $\{200\}_{\text{tfz}}$ und $\{311\}_{\text{tfz}}$ -Polfiguren für $k\text{fz}$ -Typ Zwillinge mit $\{111\}_{\text{tfz}}\langle 11\bar{2} \rangle_{\text{tfz}}$ einer $\text{Fe}_{57}\text{Pd}_{43}$ -Schicht auf MgO . Die schwarzen Vierecke repräsentieren die epitaktische Matrix, rote Kreise die erste Zwillingsgeneration und blaue Dreiecke die zweite Zwillingsgeneration. Die $[100]$ - und $[010]$ -Kanten des MgO -Substrats liegen parallel zum Bild.¹³⁷

5.1.4 Verformungs- und Wachstumszwillinge des krz -Typs

Dickere epitaktische $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schichten auf verschiedenen Zwischenschichten wurden mittels Kathodenzerstäubung hergestellt.^{20,21} Eine $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schicht auf einer Cr -Zwischenschicht weist eine trz -Struktur mit $c/a|_{\text{tfz}} = 0,77$ und einer Orientierung der c_{tfz} -Achse senkrecht zur Schichtebene auf. Diese dünnen 50 nm Schichten haben eine sehr glatte Oberfläche ohne erkennbares Höhenprofil. Dagegen werden bei einer 700 nm $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schicht pyramidale Erhebungen an der Oberfläche sichtbar (Abb. 5.6). Die Längsachsen der Erhebungen sind parallel zu den MgO $[100]$ - und $[010]$ -Kanten und ca. 600 nm lang und 80 nm hoch. Diese dreieckige Form sieht den sogenannten „Einkerbungen“ ähnlich, wie sie von Suzuki u. a.¹⁴⁰ beschrieben worden sind. Diese Strukturen entstehen während der Bildung von Verformungszwillingen in krz -Metallen.

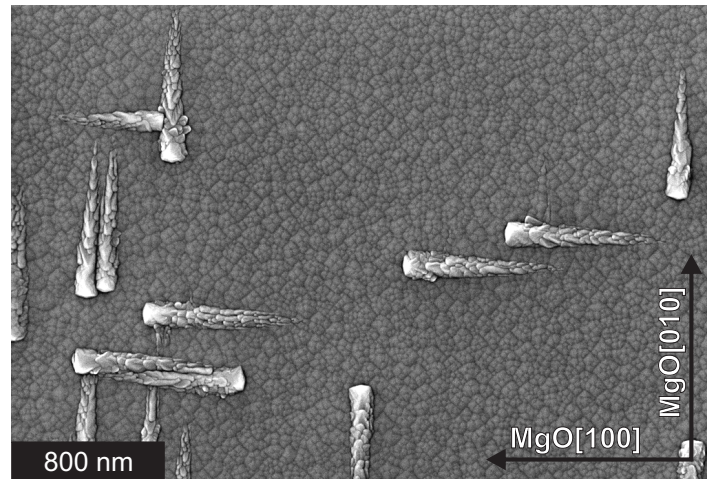


Abbildung 5.6: REM-Aufnahme der Oberfläche einer 700 nm $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schicht auf MgO. Die Kanten des Bildes sind parallel zu [100]- und [010]-Kanten des MgO-Substrats.¹³⁷

Auch in Schichten anderer Fe-Basis-Legierungen wurden diese pyramidalen Erhebungen beobachtet. Für das Fe-Ga-System treten sie sogar noch häufiger auf¹⁴¹ als für das Fe-Pd-System. TEM-Untersuchungen von Fe-Ga-Schichten an diesen Erhebungen bestätigen, dass sie durch einen $\{112\}_{\text{trz}}\langle 11\bar{1}\rangle_{\text{trz}}$ *krz*-Typ Zwillings entstehen.

Um die *krz*-Typ Verzwillingung zu überprüfen, wurden Polfiguren der $\{111\}_{\text{tfz}}$ -, $\{002\}_{\text{tfz}}$ - und $\{311\}_{\text{tfz}}$ -Reflexe gemessen (Abb. 5.7). Für diese Schicht werden im Gegensatz zu den *kfz*-Typ Zwillingen nur diese drei Polfiguren gezeigt, da die $\{220\}_{\text{tfz}}$ -Polfigur von $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ mit einer Polfigur der Cr-Zwischenschicht überlagert ist. Bei den in Abb. 5.7 gezeigten Polfiguren werden neben den Polen der epitaktisch gewachsenen Matrix weitere Intensitäten beobachtet. Diese können mit $\{112\}_{\text{krz}}\langle 11\bar{1}\rangle_{\text{krz}}$ Zwillingen vom *krz*-Typ erklärt werden. Analog zum *kfz*-Zwillingsmodus werden auch hier alle möglichen Lösungen gezeigt (Kreise im linken Quadranten).

Bei einem Vergleich von *kfz*- und *krz*-Verformungs-/Wachstumswillingen fällt auf, dass in beiden Fällen ($\text{Fe}_{57}\text{Pd}_{43}$ auf MgO und $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ auf Cr) hohe Druckspannungen (abgeschätzt aus ex-situ Spannungsmessungen) zu den entsprechenden Zwillingsystemen – $\{111\}_{\text{kfz}}\langle 11\bar{2}\rangle_{\text{kfz}}$ *kfz*-Typ und $\{112\}_{\text{krz}}\langle 11\bar{1}\rangle_{\text{krz}}$ *krz*-Typ – führen. Der entsprechend beobachtete Zwillingsstyp kann mit der Scherabhängigkeit entlang der tetragonalen Verzerrung erklärt werden (vgl. Abb. 5.2). Für die $\text{Fe}_{57}\text{Pd}_{43}$ -Schicht mit einer *tfz*-Struktur ist die dazugehörige Scherung für *kfz*-Typ Zwillinge höher als für *krz*-Typ Zwillinge. Für das entgegengesetzte System, hier eine $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schicht auf Cr mit einer *trz*-Struktur, verschwindet die Scherung für die *kfz*-Typ Zwillinge. Dagegen ist die Scherung für *krz*-Typ Zwillinge fast maximal. Die Verformung, die somit kompensiert werden kann, ist größer.

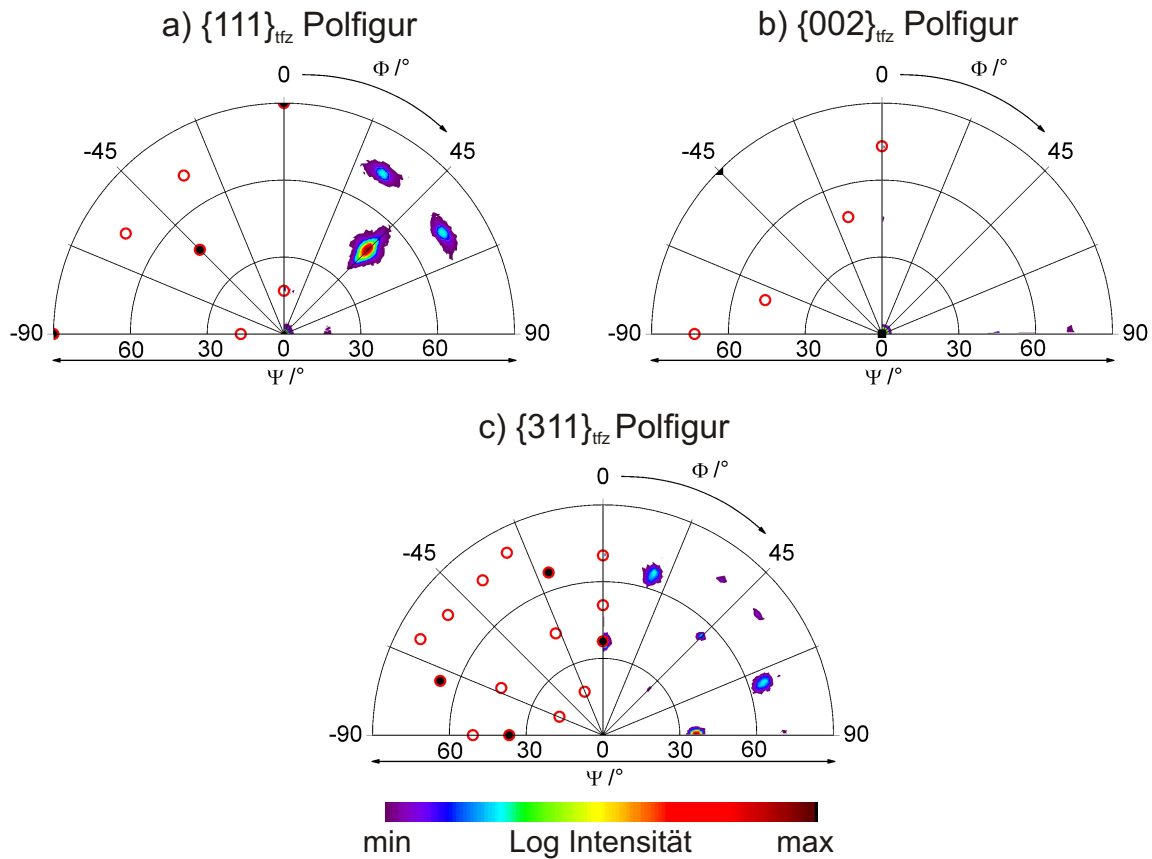


Abbildung 5.7: Vergleich der gemessenen (rechter Quadrant) mit den simulierten (linker Quadrant) $\{111\}_{\text{tfz}}$, $\{002\}_{\text{tfz}}$ und $\{311\}_{\text{tfz}}$ -Polfiguren für krz -Typ Zwillinge mit $\{112\}_{\text{trz}}\langle 11\bar{1}\rangle_{\text{trz}}$ einer $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schicht auf Cr. Die schwarzen Vierecke repräsentieren die epitaktische Matrix und die roten Kreise die erste Zwillingsgeneration. Die $[100]$ - und $[010]$ -Kanten des MgO -Substrats sind parallel zum Bild.¹³⁷

Energetisch kann die Bildung z. B. von $\{111\}_{\text{kfz}}\langle 11\bar{2}\rangle_{\text{kfz}}$ kfz -Typ Zwillingen in kfz -Metallen mit einer geringen Stapelfehlerenergie während Verformung oder Schichtwachstum begründet werden.^{127,142} Da aber Verformungs- und Wachstumszwillinge kristallographisch identisch sind, kann hier nachträglich nicht zwischen den beiden Arten unterschieden werden. Für Wachstumszwillinge spricht, dass die Schichten teilweise mit hoher kinetischer Energie¹⁴³ und geringer Substrattemperatur in Kombination mit einer hohen Abscheiderate hergestellt wurden und die Zwillinge ohne zusätzliche (mechanische) Weiterverarbeitung auftreten. Zhou und Wadley¹⁴⁴ versuchten mit Phasenfeldsimulationen die Entwicklung von $\{111\}_{\text{kfz}}$ -Wachstumszwillingen zu beschreiben. Dieses Modell deutet jedoch an, dass die Zwillingsstruktur nicht direkt durch Abscheidetemperatur oder -rate kontrollierbar ist. Für Verformungszwillinge spricht, dass auch der Einfluss von Verformungen durch das verspannte Wachstum nicht ausgeschlossen werden kann.

Aufgrund der Gitterparameter von Substrat bzw. Zwischenschicht wird die Einheitszelle von Fe-Pd tetragonal verzerrt, was wiederum die Spannungen in der Schicht weiter erhöhen und Verformungszwillinge generieren kann.

An dieser Stelle ist ein Vergleich von Fe₇₀Pd₃₀-Schichten auf einer Cr- $c/a|_{\text{tfz}} = 0,77$ und einer Au-Zwischenschicht ($c/a|_{\text{tfz}} = 0,79$) interessant, beide Fe₇₀Pd₃₀-Schichten zeigen eine ähnliche tetragonale Verzerrung. Die Fehlpassung zu beiden Zwischenschichten bezogen auf die *krz*-Struktur von Fe₇₀Pd₃₀ ist fast identisch (−0.5 % auf Au und −0.3 % auf Cr). Nur die Kristallstrukturen der Zwischenschichten unterscheiden sich: Au ist *kfz* und Cr *krz*. Bechtold u. a. zeigten, dass Fe₇₀Pd₃₀ auf einer Au-Zwischenschicht epitaktisch mit Dicken bis zu 1,2 µm aufwächst.⁵³ Für diese Schicht konnte keine Relaxation durch Verzwillingung nachgewiesen werden. Erst bei größeren Dicken wurde ein kontinuierlicher Prozess zu einer polykristallinen *krz*-Struktur beobachtet. Ein Unterschied zu den hier gezeigten Ergebnissen auf der Cr-Zwischenschicht besteht hauptsächlich in der Kristallstruktur der Zwischenschicht – einer damit veränderten Oberflächenenergie und der Stapelung der Atome. Man kann daher annehmen, dass für die Verzwillingung neben hohen Spannungen auch Nukleation erforderlich ist.

5.1.5 Martensitische Umwandlungszwillinge

Hier werden die Folgen einer Wärmebehandlung auf die Textur einer Fe₇₅Pd₂₅-Schicht auf MgO diskutiert. Analog zur Herstellung von Massivproben²⁶ können die Schichten auch gegläht werden. Buschbeck u. a.¹¹¹ zeigten, dass durch Glühung von Fe_{100-X}Pd_X-Schichten mit $X = 22 - 43$ in einer Quarzampulle (mit Ar-Atmosphäre) bei 1273 K für 10 min und anschließende Wasserabschreckung die gleichen metastabilen Phasen wie in Massivproben eingestellt werden können. Im abgeschiedenen Zustand weist die Fe₇₅Pd₂₅-Schicht eine *krz*-Struktur ($c/a|_{\text{tfz}} = 0,71$) auf. Nach der Glühung ändert sich die Struktur von kubisch zu tetragonal ($c/a|_{\text{tfz}} = 0,77$), verbunden mit einer Änderung der Textur von $(002)_{\text{krz}}$ zu $(200)_{\text{trz}}$.¹¹¹

In Abb. 5.8 ist eine REM-Aufnahme der Oberfläche der geglähten Schicht zu sehen. Es ist ein stark verzwillingtes Gefüge sichtbar. Die Mehrheit der Durchstoßgeraden der Zwillingsgrenzen liegt näher an den MgO $\langle 110 \rangle$ -Richtungen. Diese feinen Zwillinge ähneln den $\{101\}_{\text{tfz}}$ -Umwandlungszwillingen in Fe-Pd-Massivproben^{24,26} und denen in Ni-Mn-Ga-Schichten.¹⁴⁵ Zusätzlich werden breitere Zwillinge mit einer Abweichung von 13° zu den MgO $\langle 100 \rangle$ -Kanten beobachtet. Die Winkel wurden mittels schneller Fourier-Transformation aus der REM-Aufnahme ermittelt (siehe rechtes Bild in Abb. 5.8). Die großen Zwillinge weisen keine scharfe Grenzfläche zu benachbarten Zwillingen auf, sondern eher zerklüftete Grenzen sowie in der Mitte eine ungestörte gerade Linie (Mittelrippe). Dieses Muster ähnelt den *krz*-Typ Verformungszwillin-

gen. Sowohl die Enden als auch die Einkerbungen an der Grenze entsprechend dem Muster wie bei Suzuki u. a..^{124,140} Auch Cui u. a..²⁶ beschrieben ähnlich aussehende Zwillinge als *trz*-Verformungszwillinge. Jedoch kann nicht vollständig ausgeschlossen werden, dass es auch Umwandlungszwillinge höherer Ordnung mit einer Hierarchie-Struktur ähnlich wie in Ni-Mn-Ga gibt.^{130,138}

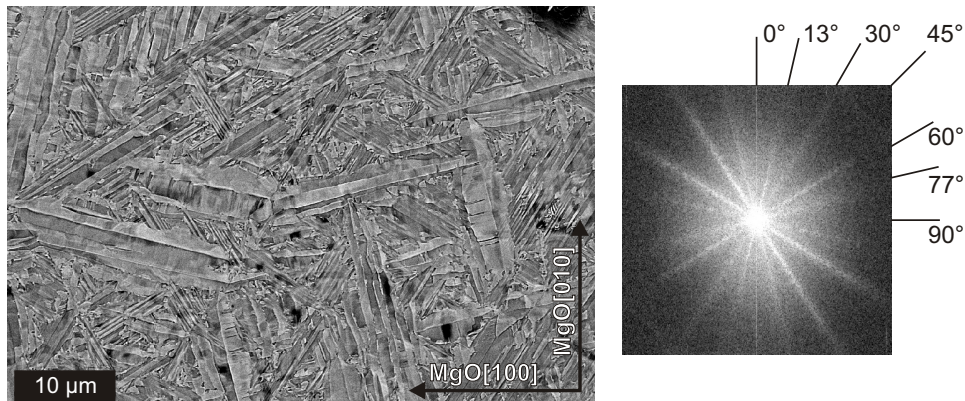


Abbildung 5.8: REM-Aufnahme der Oberfläche einer geglühten Fe₇₅Pd₂₅-Schicht auf MgO. Die Kanten des Bildes sind parallel zu [100]- und [010]-Kanten des MgO-Substrats. Das kleine Bild ist eine Fourier-Transformation der REM-Aufnahme um die Winkel der Zwillingsgrenzen zu bestimmen.¹³⁷

Um die Bildung von *krz*-Typ Zwillingen zu überprüfen, wurden $\{111\}_{\text{tfz}}$ -, $\{311\}_{\text{tfz}}$ -, $\{200\}_{\text{tfz}}$ - und $\{220\}_{\text{tfz}}$ -Polfiguren der geglühten Schicht erfasst und mit Simulationen verglichen (Abb. 5.9). Wie in Anhang C genauer beschrieben, werden die $\{101\}_{\text{tfz}}\langle\bar{1}01\rangle_{\text{tfz}}$ Umwandlungszwillinge mit der WLR-Theorie berechnet. Damit wird die Phasenumwandlung während der Glühung beachtet. Bei einer Glühstemperatur von 1273 K ändert sich die Struktur der Fe-Pd-Schicht in *kfz*. Die Orientierung der *kfz*-Einheitszelle entspricht der, die auch für geglühte Fe₇₀Pd₃₀-Schichten mit hohem Pd-Gehalt bekannt ist.¹¹⁸ Die [001]-Achse ist parallel zur Schichtnormalen, und die anderen beiden Achsen [100] und [010] sind jeweils parallel zu den MgO [100]- und [010]-Kanten. Während des Abkühlens wandelt sich der Austenit laut Phasendiagramm erst reversibel in den *tfz*-Martensit um und bei niedrigeren Temperaturen irreversibel in den *trz*-Martensit. Diese martensitische Umwandlung von einer hoch symmetrischen Phase (*kfz*-Austenit) zu einer niedrig symmetrischen Phase (*tfz/trz*-Martensit) ist mit einer Änderung der Struktur von kubisch ($a_p = 0,3776\text{ nm}$ aus Cui u. a..²⁶) zu tetragonal ($a_m = 0,4069\text{ nm}$ und $c_m = 0,3133\text{ nm}$, aus Röntgenmessungen ermittelt) verbunden. Während dieser Umwandlung sind verschieden orientierte martensitische Zwillingsvarianten möglich. Von der Vielzahl aller in Massivproben möglichen Orientierungen werden in den Schichten jedoch nur Martensitvarianten mit einer c_{tfz} -Achse in

der Schichtebene beobachtet. Für den Fall einer senkrechten Ausrichtung der c_{tfz} -Achse müssten weitere Intensitäten bei zusätzlichen Ψ und Φ -Werten liegen, z. B. in der $\{111\}_{\text{tfz}}$ -Polfigur um $\Psi = 40^\circ$. Da dies für die gezeigte Schicht nicht der Fall ist, werden die Lösungen mit der c_{tfz} -Achse senkrecht zur Schichtebene für eine bessere Übersicht der Polfiguren dort nicht gezeigt. Eine Variantenauswahl in dünnen Schichten wird häufig beobachtet und kann auf Schichtspannungen zurückgeführt werden.¹⁴⁶ Die Länge in der Schichtebene wird durch das Substrat festgelegt und verringert die Dimension im Vergleich zu Massivproben.

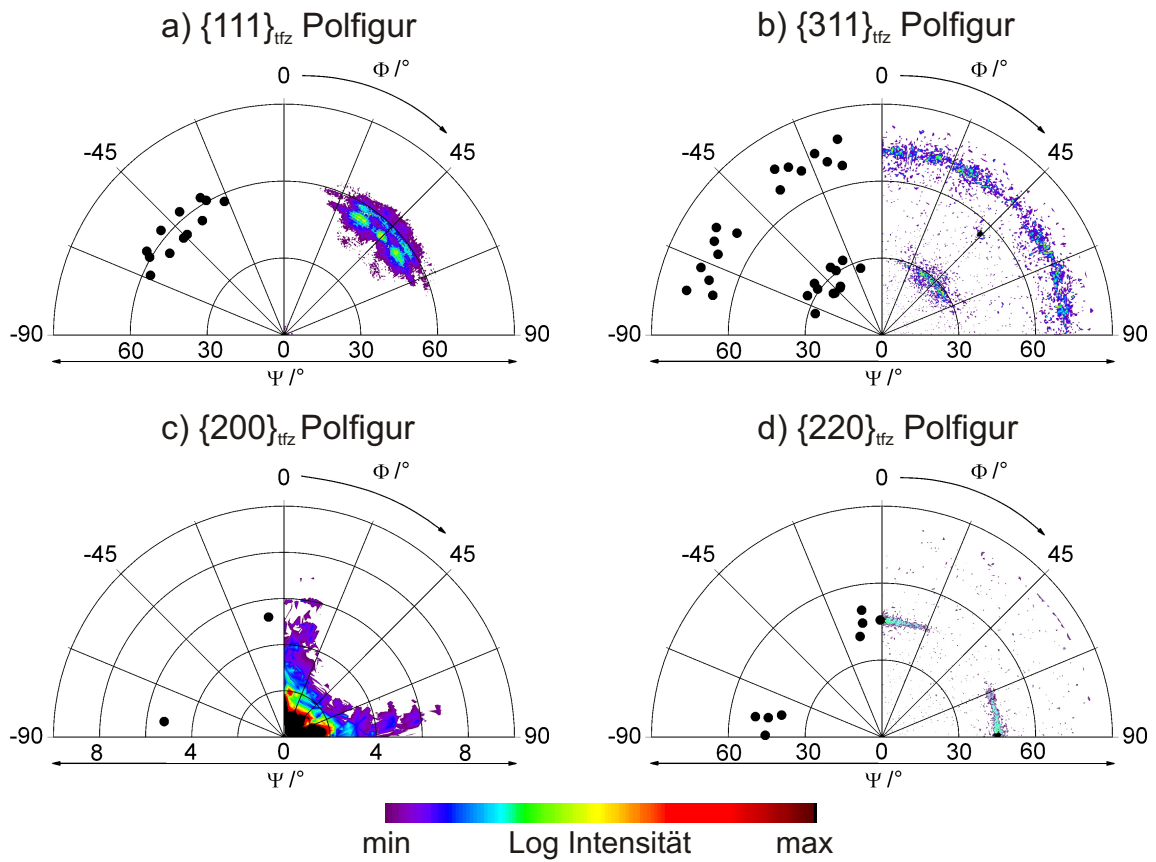


Abbildung 5.9: Vergleich der gemessenen (rechter Quadrant) mit den simulierten (linker Quadrant) $\{111\}_{\text{tfz}}$, $\{311\}_{\text{tfz}}$, $\{200\}_{\text{tfz}}$ und $\{220\}_{\text{tfz}}$ -Polfiguren für $\{101\}_{\text{tfz}}/\bar{1}01_{\text{tfz}}$ Umwandlungszwillinge einer geglähten $\text{Fe}_{75}\text{Pd}_{25}$ -Schicht auf MgO . Die $[100]$ - und $[010]$ -Kanten des MgO -Substrats sind parallel zum Bild.¹³⁷

Der Vergleich von gemessenen und simulierten Polfiguren der geglähten $\text{Fe}_{75}\text{Pd}_{25}$ -Schicht ergibt eine gute Übereinstimmung bezüglich der Positionen der Intensitäten (Abb. 5.9). Die Verbreiterung der gemessenen Intensitäten kann zwei Gründe haben: Erstens hat die ungeordnete Fe-Pd Legierung eine flache Energielandschaft (Abb. 4.5), so dass es keine klar definierten Energieminima gibt, wie sie für eindeutig festgelegte Gitterparameter notwendig wären. Das unter-

scheidet Fe-Pd von vielen Materialien (siehe auch Energiekurven für Fe und Pd in Abb.4.5). Die flache Energiekurve für $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ ist direkt mit der martensitischen Umwandlung verbunden. Dies wiederum kann zu einer leichten Variation der tetragonalen Verzerrung bei einer endlichen Temperatur führen und damit zu einer Änderung im Winkel Ψ in der Polfigur. Allerdings sind die Halbwertsbreiten der Reflexe (gemessen in Bragg-Brentano-Geometrie, siehe Buschbeck u. a.¹¹¹) relativ klein und deuten eher auf eine geringe Variation der tetragonalen Verzerrung hin. Der zweite Grund für das Verschmieren der Intensitäten könnte die Bildung von Kleinwinkelkorngrenzen sein. Zum einen wird diese Annahme von der REM-Aufnahme der Schichtoberfläche in Abb. 5.8 bestätigt. Neben Zwillingsvarianten nahe den MgO $\langle 110 \rangle$ -Richtungen, werden auch Varianten mit etwas höherem oder niedrigerem Winkel beobachtet. Zum anderen führen Kleinwinkelkorngrenzen in den Polfiguren zu einer Verbreiterung in Φ -Richtung, wie es auch experimentell zu sehen ist. Des Weiteren können sowohl Umwandlungszwillinge mit $\{101\}_{\text{tfz}} \langle \bar{1}01 \rangle_{\text{tfz}}$ als auch Verformungszwillinge mit $\{112\}_{\text{krz}} \langle 11\bar{1} \rangle_{\text{krz}}$ bei einer intermartensitischen Umwandlung von tfz zu trz gleichzeitig auftreten²⁶ und zu einer weiteren Verbreiterung der Intensitäten führen.

Mit der phänomenologischen Martensittheorie anknüpfend an die WLR-Theorie¹²⁹ kann die verzwillingte Struktur einer geglühten $\text{Fe}_{75}\text{Pd}_{25}$ -Schicht auf MgO mit $\{101\}_{\text{tfz}} \langle \bar{1}01 \rangle_{\text{tfz}}$ Umwandlungszwillingen beschrieben werden. Allerdings führt die feste Grenzfläche zum MgO-Substrat zur Auswahl bestimmter Martensitvarianten. Es werden nur Varianten mit einer Zwillingsgrenze senkrecht zur Schichtoberfläche beobachtet. Die WLR-Theorie beruht auf einer martensitischen Umwandlung mit festen Gitterparametern für den Austenit und den Martensit. Gleichwohl kommt es während des Abkühlens auch zu einer Art intermartensitischer Umwandlung und damit zu einer kontinuierlichen Variation der tetragonalen Verzerrung, d. h. $c/a|_{\text{tfz}}$ verringert sich mit abnehmender Temperatur stetig. Unter Verwendung des Bain Konzepts kann man diese Umwandlung besser beschreiben. Die intermartensitische Umwandlung wurde durch temperaturabhängige Röntgenuntersuchungen an Massivproben bestätigt.²⁷

5.1.6 Adaptive Nanozwillinge

In Kapitel 4 konnte gezeigt werden, dass $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schichten auf einer Cu-Zwischenschicht eine Verzerrung jenseits der Grenzen des Bain-Pfades aufweisen.^{21,93} Die tetragonale Verzerrung beträgt bis zu $c/a|_{\text{tfz}} = 1,09$ mit einer bevorzugten Ausrichtung der c_{tfz} -Achse senkrecht zur Schichtebene. In den $\{111\}_{\text{tfz}}$ -Polfiguren treten neben den Polen des epitaktisch gewachsenen Teils zusätzliche Intensitäten bei gleichen Ψ , aber leicht verschobenen Φ -Werten auf. DFT-Rechnungen zur Energielandschaft zeigen, dass für Verzerrungen jenseits von $c/a|_{\text{tfz}} > 1$ ein

weiteres Energieminimum beobachtet wird und der Einbau von $\{101\}_{tfz}$ -Zwillingsgrenzen in das System erfolgt. Diese Zwillingsgrenzen haben eine sehr geringe Energie und können so die elastische Energie in stark gedehnten Schichten verringern. Für hohe Verzerrung jenseits der Grenzen des Bain-Pfades ergibt sich so ein neuer Relaxationsmechanismus, bei dem ein Invariant mit $c/a|_{tfz} > 1$ spontan in eine nanoverzwilligte Struktur mit $c/a|_{zw} < 1$ umwandelt. Um dies zu bestätigen, wurden die gemessenen Polfiguren mit simulierten Polfiguren einer nanoverzwilligten Struktur verglichen (Abb. 5.10a).

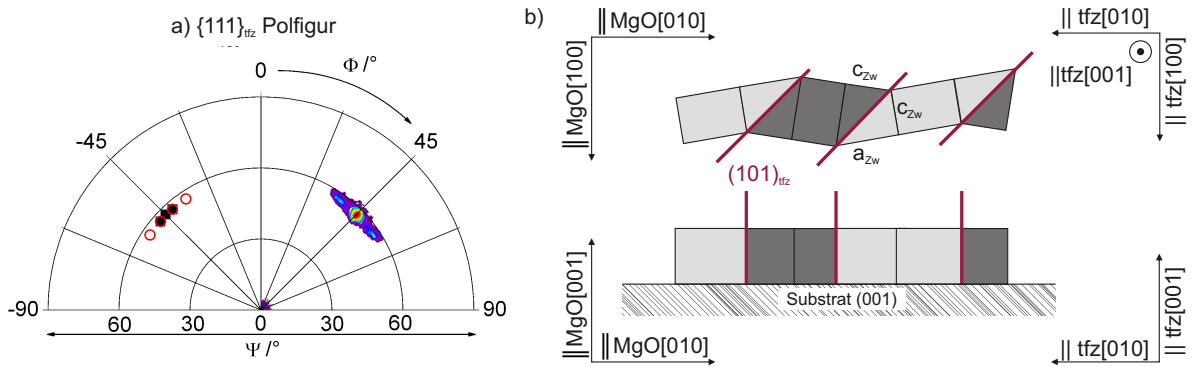


Abbildung 5.10: a) Vergleich der gemessenen (rechter Quadrant) mit der simulierten (linker Quadrant) $\{111\}_{tfz}$ -Polfigur für eine $\{101\}_{tfz}$ -nanoverzwilligte Struktur einer $Fe_{70}Pd_{30}$ -Schicht auf Cu. Die schwarzen Vierecke repräsentieren die epitaktische Matrix und die roten Kreise die erste Zwillingsgeneration. Die [100]- und [010]-Kanten des MgO-Substrats sind parallel zum Bild. b) Schematische Seiten- und Draufsicht der Nanoverzwilligung bezogen auf das MgO-Substrat und den epitaktisch gewachsenen Teil der Schicht (tfz -Notation).¹³⁷

Dieser Relaxationsmechanismus ist der Bildung einer adaptiven Phase im System Ni-Mn-Ga sehr ähnlich.^{81,130} Allerdings wird im vorliegenden Fall die Habitebene durch die (001)-Grenzfläche zwischen der Fe-Pd-Schicht und der Zwischenschicht festgelegt. Dieser besondere Fall der adaptiven Nanoverzwilligung ist nur jenseits des Bain-Pfades möglich und damit ein seltener Fall für eine diffusionslose Umwandlung zwischen zwei tetragonalen Strukturen, bei der keine Verringerung der Symmetrie notwendig ist. Beschrieben wird diese Umwandlung über eine geometrische Beziehung beider tetragonalen Verzerrungen. Das $c/a|_{zw}$ -Verhältnis der Nanostruktur wird durch die Randbedingungen der epitaktischen Matrix nach Glg. 4.1 vorgegeben und in Abschnitt 4.2 näher erklärt.²¹

Für die nanoverzwilligte Struktur liegt die c_{zw} -Achse in der Schichtebene (Abb. 5.10 b) und die tetragonale Verzerrung beträgt $c/a|_{zw} = 0,88$. In Abb. 5.10 a ist die gemessene $\{111\}_{tfz}$ -

Polfigur (rechter Quadrant) der simulierten Polfigur mit $\{101\}_{\text{tfz}}$ -Zwillingsgrenzen senkrecht zur Schichtebene und alternierender $c_{\text{Zw}}-a_{\text{Zw}}$ -Stapelung (linker Quadrant) gegenübergestellt.

Die höchsten Intensitäten bei $\Phi = 45^\circ$ und $\Psi = 57^\circ$ kommen vom epitaktisch gewachsenen Teil der Schicht mit der c_{tfz} -Achse senkrecht zur Schichtebene. Die zusätzlichen zwei Intensitäten bei $\Phi \approx 41^\circ$ und $\Phi \approx 49^\circ$ werden durch Nanozwillinge erzeugt. Diese zwei Intensitäten ergeben sich durch die zwei Möglichkeiten für die Orientierung der c_{Zw} -Achse in der Schichtebene. Da die neue Struktur auch tetragonal verzerrt ist, ergibt sich eine leichte Verkipfung bezogen auf die MgO [100]- bzw. MgO[010]-Kanten und damit eine leichte Verschmierung der Intensitäten. Die anderen Polfiguren bestätigen die Ergebnisse. Da es jedoch auch zur Überlagerung von Reflexen mit der Cu-Zwischenschicht kommt und einige Zwillingsvarianten erst bei einem Ψ -Winkel von 90° auftreten sollten und diese im Vierkreisreflexionsdiffraktometer nicht gemessen werden können, werden diese Polfiguren hier nicht gezeigt.

5.2 Variation der Abscheiderate

Im vorherigen Abschnitt wurde gezeigt, dass in dickeren Schichten unabhängig von der Struktur Relaxation durch Zwillingsbildung erfolgt. Ein möglicher Grund für die Bildung z. B. von Wachstums- und Verformungszwillingen kann die hohe Energie während des Abscheidevorgangs sein, die wiederum stark von den Herstellungsparametern abhängt. In diesem Abschnitt wird der Einfluss der Abscheiderate auf Struktur und Morphologie von $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schichten untersucht. Die Abscheiderate ist ein wichtiger Faktor für die Wachstumskinetik, da diese die Diffusionszeit der Atome auf der Oberfläche bestimmt und damit schnell bzw. langsam wachsende Ebenen beeinflusst.¹⁴⁷ Für die Untersuchungen wurde die Leistung an den 50 mm- und 102 mm-Targets, der Winkel und der Substrat-Target-Abstand variiert. Um keinen Effekt durch den Ar-Durchfluss zu generieren, wurde für alle Schichten ein Prozessdruck von 0,008 mbar verwendet. Als Zwischenschicht wurden vorher Ir und Rh mittels gepulster Laserabscheidung auf einkristallines MgO(001) abgeschieden. Diese Zwischenschichten sind interessant, da in Kap. 4 gezeigt werden konnte, dass hierfür $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schichten die besten magnetischen Eigenschaften zeigen. Als Schichtdicke von $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ wurde 100 nm gewählt, um epitaktisches Wachstum zu ermöglichen und Relaxationsprozesse zu vermeiden, die durch eine zu große Schichtdicke hervorgerufen werden können. Der Einfluss der Schichtdicke wird in Abschnitt 5.4 diskutiert.

Um die vorhandenen Phasen zu bestimmen, wurden θ - 2θ -Messungen in Bragg-Brentano-Geometrie durchgeführt. In Abb. 5.11 a sind Röntgendiffraktogramme für $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schichten auf Ir- (a) und Rh-Zwischenschichten (b) für drei verschiedene Abscheideraten r gezeigt. Neben

den Reflexen des Substrats und der Zwischenschichten wird der $\{002\}$ -Reflex von $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ beobachtet. Mit größer werdender Abscheiderate verschiebt sich der $\{002\}$ -Reflex zu höheren 2θ -Werten, und damit näher zum $\{002\}_{\text{krz}}$ -Literaturwert. Für $r = 0,42 \text{ nm/s}$ ist der $\{002\}$ -Reflex des $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ auf der Ir-Zwischenschicht ungefähr in der Mitte des Bain-Pfades, und auf der Rh-Zwischenschicht sogar näher an der krz -Struktur.

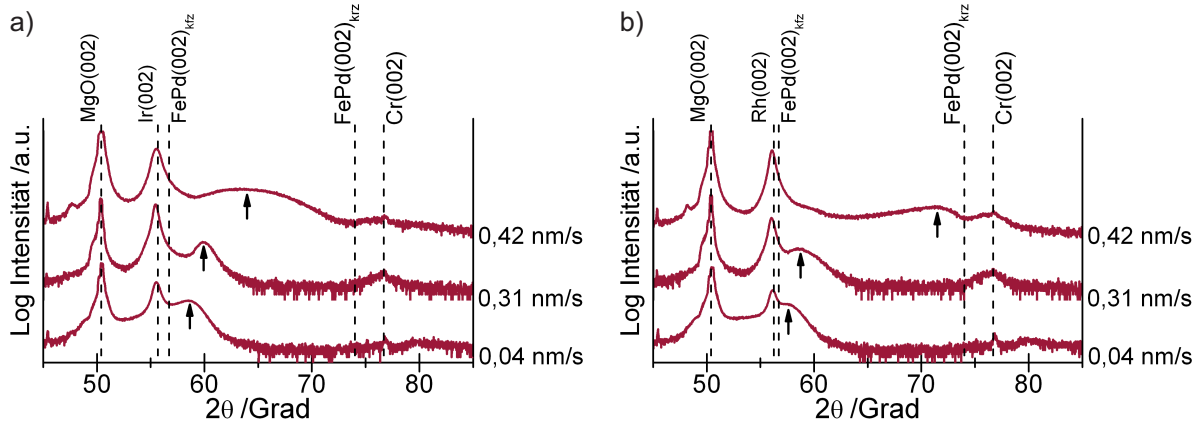


Abbildung 5.11: Röntgendiffraktogramme von $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schichten auf Ir- (a) und Rh-Zwischenschichten (b).¹⁴⁸ Mit größer werdender Abscheiderate verschiebt sich der $\{002\}$ -Reflex (Pfeil) zu höheren 2θ -Werten, und damit näher zu dem $\{002\}_{\text{krz}}$ -Literaturwert.

Die $\{111\}_{\text{tfz}}$ -Polfiguren für $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ auf der Ir-Zwischenschicht bei zwei verschiedenen Abscheideraten sind in Abb. 5.11c und 5.11e zu sehen. Da die Polfiguren für die Schichten auf Rh ähnlich aussehen, werden diese hier nicht zusätzlich gezeigt. In allen Messungen treten vier Pole bei Winkeln von $\Phi = n \cdot 45^\circ$ auf. Der Winkel Ψ variiert je nach Abscheiderate. Mit steigender Rate ist deutlich eine Verbreiterung des Pols zu erkennen. Dieser Effekt ist bei den Schichten auf Rh noch stärker ausgeprägt als auf Ir. Anhand der Texturmessungen kann die Orientierungsbeziehung der Schichten zum Substrat analog zu denen in Kap. 4 angegeben werden:

$$\text{MgO}(001)[100] \parallel \text{Ir/Rh-Zwischenschicht } (001)[100] \parallel \text{Fe-Pd}_{\text{tfz}}(001)[100].$$

Des Weiteren erlaubt der Winkel Ψ eine Unterscheidung zwischen kfz - und krz -Strukturen, da der Winkel zwischen der $\{111\}_{\text{tfz}}$ -Ebene und der Schichtebene von $c/a|_{\text{tfz}}$ abhängig ist. Für krz ist $\Psi = 45^\circ$ und für kfz $\Psi = 54^\circ$. Eine Verschiebung des Pols in den gemessenen Polfiguren von 53° auf 51° lässt für hohe Abscheideraten auf eine Relaxation von tfz zur trz schließen. Dieses Verhalten ist ein erster Hinweis auf einen neuen Relaxationsmechanismus mit sich kontinuierlich änderndem $c/a|_{\text{tfz}}$.

Die Fehlpassung von $\text{trz-Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ bezogen auf die Ir- oder Rh-Zwischenschicht ist größer als die von tfz auf Ir bzw. Rh. Da jedoch die Struktur Richtung trz bzw. sogar krz relaxiert,

muss diese Fehlpassung kompensiert werden. Neben Fehlpassungsversetzungen kann dies unter großen Spannungen auch durch Verzwillingung passieren. Verzwillingung reduziert die Größe der kohärent streuenden Bereiche und führt zur Reflexverbreiterung. Für die gezeigten $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schichten nimmt die Kohärenzlänge l mit größerer Abscheiderate ab. Sowohl auf der Ir- als auch auf der Rh-Zwischenschicht wird für $r = 0,42 \text{ nm/s}$ eine Kohärenzlänge von $l \approx 2 \text{ nm}$ bestimmt, wobei die Halbwertsbreite der sehr breiten $\{002\}$ -Reflexe nur angenähert werden konnte. Die Reflexverbreiterung und die Abnahme der Kohärenzlänge sind somit ein Hinweis auf eine verzwillingte Struktur.

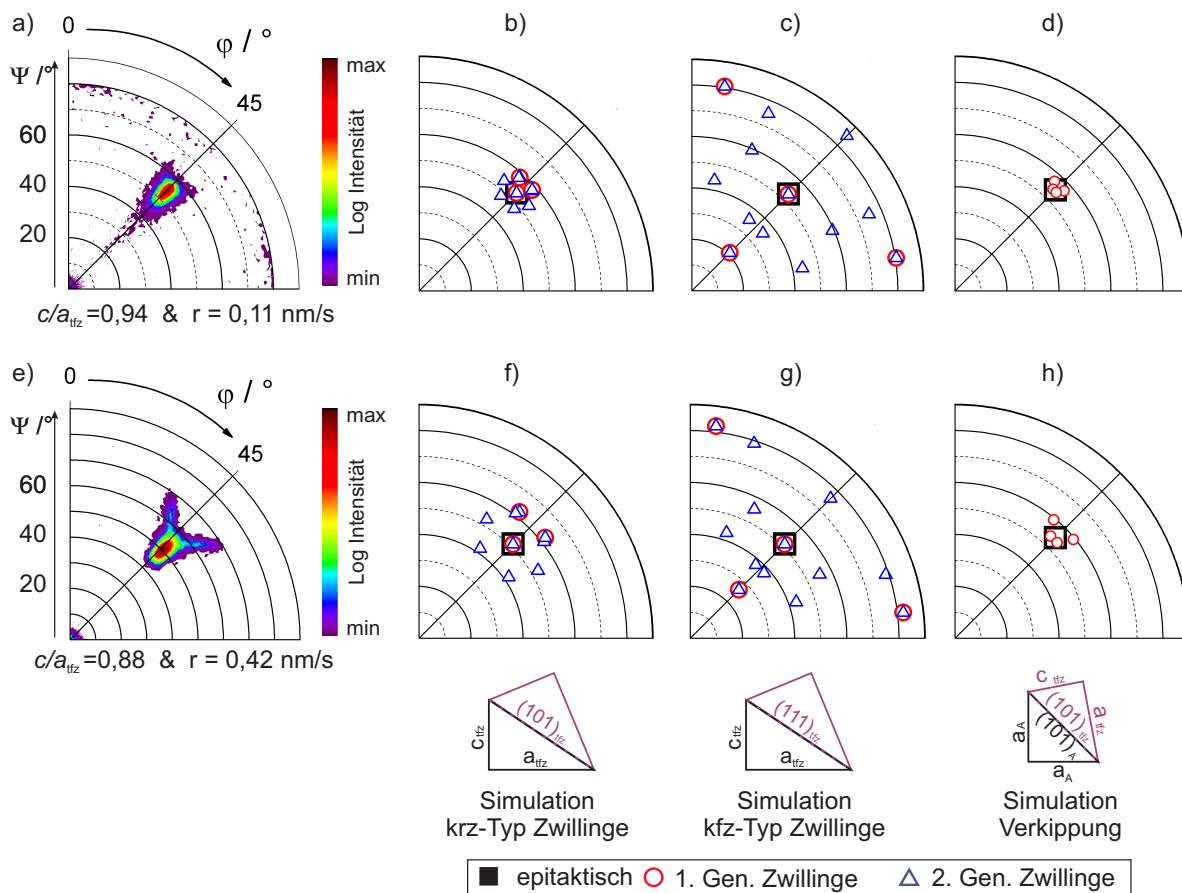


Abbildung 5.12: Gemessene $\{111\}_{\text{tfz}}$ -Polfiguren (1. Quadrant) für $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ auf einer Ir-Zwischenschicht mit einer tetragonalen Verzerrung von $c/a|_{\text{tfz}} = 0,94$ (a) und $c/a|_{\text{tfz}} = 0,88$ (e). Die $[100]$ - und $[010]$ -Kanten des MgO -Substrats sind parallel zum Bild. b) und f): Simulierte $\{111\}_{\text{tfz}}$ -Polfigur mit Zwillingen vom krz -Typ mit $\{112\}_{\text{trz}}\langle 11\bar{1}\rangle_{\text{trz}}$ bzw. mit dem äquivalenten Zwillingsmodus $\{101\}_{\text{tfz}}\langle 10\bar{1}\rangle_{\text{tfz}}$. c) und g): Simulierte $\{111\}_{\text{tfz}}$ -Polfigur mit kfz -Typ Zwillingen $\{111\}_{\text{tfz}}\langle 11\bar{2}\rangle_{\text{tfz}}$. Vierecke repräsentieren die epitaktische gewachsene Matrix und die roten Kreise die erste Generation an Verzwillingung und Dreiecke die zweite Generation. d) und h): Simulierte $\{111\}_{\text{tfz}}$ -Polfigur für ein verkipptes Aufwachsen von Fe-Pd (rote Kreise) auf dem kubischen Ir.

Die Verbreiterung des Pols bei $\Phi = 45^\circ$ und $\Psi = 53^\circ$ in der $\{111\}_{\text{tfz}}$ -Polfigur ist ein weiterer Hinweis auf eine verzwilligte Struktur. Um das genauer zu untersuchen, werden Simulationen der $\{111\}_{\text{tfz}}$ -Polfigur mit verschiedenen Typen von Zwillingen durchgeführt. In Abb. 5.12 sind gemessene $\{111\}_{\text{tfz}}$ -Polfiguren für Fe₇₀Pd₃₀ auf Ir für zwei verschiedenen Abscheideraten ($r = 0,11 \text{ nm/s}$, $c/a|_{\text{tfz}} = 0,94$ und $r = 0,42 \text{ nm/s}$, $c/a|_{\text{tfz}} = 0,88$) verschiedenen Simulationen gegenübergestellt. Es ist deutlich zu sehen, dass es mit Verformungs-/Wachstumszwillingen vom kfz -Typ mit $\{111\}_{\text{tfz}}\langle 11\bar{2}\rangle_{\text{tfz}}$ keine Übereinstimmung in der gemessenen Polfigur gibt. Dagegen stimmen die jeweiligen Simulationen mit Verformungs-/Wachstumszwillingen vom krz -Typ gut mit der entsprechenden gemessenen Polfiguren überein. Bei dieser Simulation kann nicht zwischen den kristallographisch äquivalenten Systemen $\{112\}_{\text{trz}}\langle 11\bar{1}\rangle_{\text{trz}}$ Verformungs-/Wachstumszwillingen und den $\{101\}_{\text{tfz}}\langle 10\bar{1}\rangle_{\text{tfz}}$ Umwandlungszwillingen unterschieden werden. Mit kleiner werdendem $c/a|_{\text{tfz}}$ -Verhältnis nimmt der Abstand der Pole für die erste Zwillingsgeneration zu, die so ein kleines Dreieck aufspannen. Dieses Muster ist gut in der gemessenen Polfigur für die höhere Abscheiderate $r = 0,42 \text{ nm/s}$ ($c/a|_{\text{tfz}} = 0,88$) zu erkennen. Die Pole sind jedoch nicht scharfe Punkte, sondern mit dem Pol der epitaktischen Matrix verbunden. Diese Verwaschung bestätigt somit eine kontinuierliche Variation von $c/a|_{\text{tfz}}$. Zusätzlich ist ein leicht verkipptes Aufwachsen der tetragonalen Einheitszelle von Fe₇₀Pd₃₀ auf der kubischen Zwischenschicht nicht auszuschließen, was eine Verbreiterung noch verstärkt (Abb. 5.12d).

Um das Relaxationsverhalten genauer zu betrachten, wurde für beide Zwischenschichten und für alle Abscheideraten das $c/a|_{\text{tfz}}$ -Verhältnis bestimmt und in Abb. 5.13 aufgetragen. Wird die Abscheiderate über $0,3 \text{ nm/s}$ erhöht, erfolgt eine beträchtliche Verringerung der tetragonalen Verzerrung $c/a|_{\text{tfz}}$. Daraus folgt, dass der trz -Martensit anstelle des tfz -Martensits stabilisiert wird, obwohl durch die Grenzfläche die tfz -Struktur stabilisiert sein sollte.

Die Tatsache, dass nicht nur die Grenzfläche sondern auch die Kinetik und damit die Zeit während der Abscheidung die Struktur entscheidend beeinflussen, deutet an, dass die Thermodynamik allein nicht ausschlaggebend ist, sondern die Kinetik eine wichtige Rolle spielt. Daher müssen die Prozesse der Relaxation zu einer krz -Struktur genauer analysiert werden.

DFT-Rechnungen^{21,36} zeigen (siehe auch Abb. 4.5), dass Abweichungen der Atompositionen vom idealen Gitter eine wichtige Rolle für die Phasenstabilität in ungeordnetem Fe₇₀Pd₃₀ spielen. So ist kfz nur dann energetisch günstiger, wenn alle Atome auf den idealen Gitterpositionen sitzen. Schon leichte Abweichungen ermöglichen, dass krz oder trz energetisch günstiger werden. Dies kann erklären, warum die Unordnung durch Abschrecken, wie sie auch in ähnlicher Weise durch das Schichtwachstum bei Raumtemperatur entsteht, die krz -Struktur bevorzugt, ob-

wohl dies laut Phasendiagramm nicht für die Zusammensetzung $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ bei Raumtemperatur zu erwarten ist.

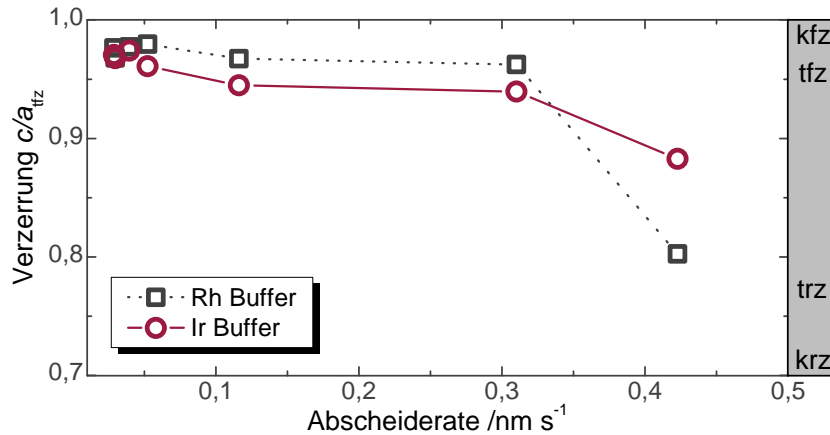


Abbildung 5.13: Aus den θ -2 θ - und Texturmessungen berechnetes $c/a|_{t/z}$ für $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ in Abhängigkeit von der Abscheiderate für eine Ir- (Kreise) und Rh-Zwischenschicht (Vierecke). Bei einer höheren Abscheiderate als 0,3 nm/s nimmt die tetragonale Verzerrung ab.¹⁴⁸

5.3 Variation der Zusammensetzung

Untersuchungen zur Phasenbildung in Abhängigkeit von der Zusammensetzung wurden an Fe-Pd-Schichten mit einem Pd-Gehalt von 26 bis 42 at.% auf einkristallinem $\text{MgO}(001)$ durchgeführt. Alle Schichten wurden bei einem Prozessdruck von 0,004 mbar abgeschieden. Zusätzlich durchgeführte Schichtserien zum Prozessdruck ergaben, dass die Schichten bei 0,004 mbar glatter sind und eine geschlossene Schicht bilden. Bei einem Prozessdruck von 0,01 mbar bilden die Schichten eine teilweise nicht mehr geschlossene Oberfläche und Stängelwachstum tritt auf. Um den Pd-Gehalt zu variieren erfolgte die Abscheidung gleichzeitig von einem 102 mm $\text{Fe}_{65,5}\text{Pd}_{34,5}$ -Legierungstarget und einem 50 mm Pd-Target über Änderung des Anstellwinkels und der Leistung. Alle Schichten haben eine nominelle Schichtdicke zwischen 900 nm und 1000 nm.

In Abb. 5.14 sind Röntgendiffraktogramme in Bragg-Brentano-Geometrie der $\text{Fe}_{100-x}\text{Pd}_x$ -Schichten aufgetragen. Für alle Schichten sind die intensivsten Reflexe dem $\{002\}$ - und $\{004\}$ -Reflex des MgO -Substrats zuzuordnen. Lediglich für die Schicht mit 26 at.% Pd wird ein Reflex innerhalb der Grenzen des Bain-Pfades beobachtet – nahe der theoretischen Grenze für die krz -Struktur. Für einen Pd-Gehalt zwischen 30 und 32 at.% wird kein Reflex beobachtet. Es kann

aber nicht ausgeschlossen werden, dass ein verdeckter $\{101\}_{\text{tfz}}$ -Reflex unter dem $\text{MgO}\{002\}$ -Reflex existiert.

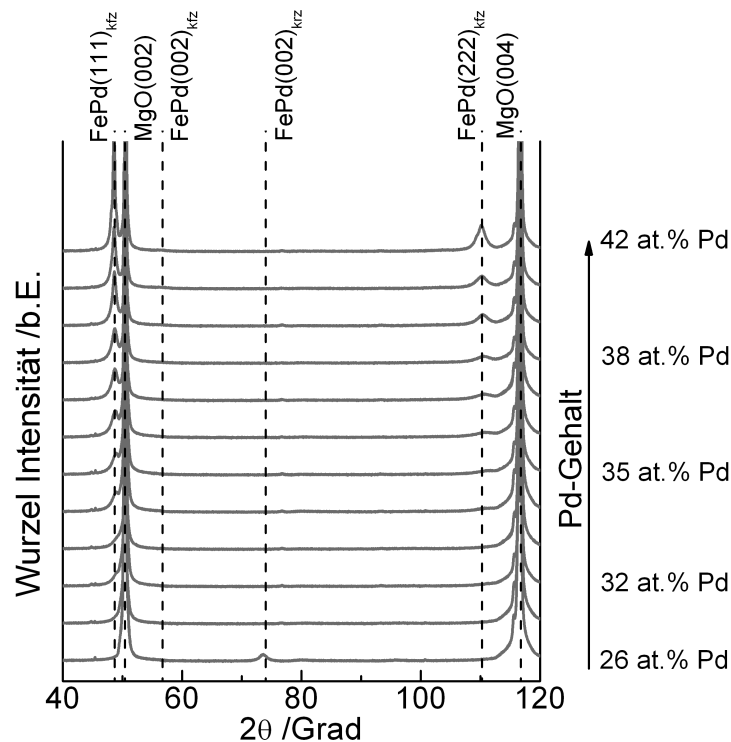


Abbildung 5.14: Röntgendiffraktogramme von 1000 nm dicken Fe-Pd-Schichten auf einkristallinem $\text{MgO}(001)$ zeigen mit zunehmendem Pd-Gehalt einen ausgeprägten $\{111\}_{\text{kfz}}$ -Reflex. Lediglich für die Schicht mit 26 at.% Pd wird ein Reflex innerhalb der Grenzen des Bain-Pfades beobachtet. Die Reflexposition zu kfz wurden Cui u. a.²⁶ entnommen.

Mit zunehmendem Pd-Gehalt ist ein stärker werdender $\{111\}_{\text{kfz}}$ -Reflex zu erkennen. Statt einer Verschiebung wird der Reflex jedoch nur ausgeprägter. Eine Bestimmung der Halbwertsbreiten HWB zeigt, dass die Schicht mit 42 at.% Pd eine sehr kleine HWB von $0,2^\circ$ hat und dies zu einer großen Kohärenzlänge l führt. Für die Schichten mit 34 at.% Pd beträgt die HWB schon 1° und $l = 11$ nm. Für Schichten um 30 at.% Pd kann keine Aussage zur Kohärenzlänge getroffen werden, da die Reflexe zu breit und zu schwach sind. Die Tendenz ist jedoch ein Hinweis auf eine nanokristalline Struktur für Schichten mit Pd-Gehalten zwischen 30 und 34 at.%.

Zur Texturbestimmung wurde für alle $\text{Fe}_{100-x}\text{Pd}_x$ -Schichten die Polfigur des $\{111\}_{\text{tfz}}$ -Reflexes gemessen, einige Polfiguren aus dieser Zusammensetzungsserie sind in Abb. 5.15 abgebildet. Für alle Polfiguren wurde der gleiche Startwert der Skala gewählt, um eine bessere Aussage über die Änderung der Textur machen zu können. Die Schichten mit hohem Pd-Gehalt zeigen neben einem intensiven Pol in der Mitte einen zusätzlichen Kreis bei $\Psi = 70,5^\circ$, der einer $\{111\}_{\text{kfz}}$ -Fasertextur zugeordnet werden kann. Dieser ist für die Schichten mit $\text{Pd} \geq 36$ at.% besonders

stark ausgeprägt (Abb. 5.15a und b). Bei geringen Pd-Gehalten werden die Intensität des Pols in der Mitte sowie der Ring der Fasertextur schwächer. Die Polfigur der $\text{Fe}_{74}\text{Pd}_{26}$ -Schicht, die in Bragg-Brentano-Geometrie einen Reflex nahe krz zeigt, weist nur eine scharfe Intensität in der Mitte auf, die eher dem MgO-Substrat zugeordnet werden kann.

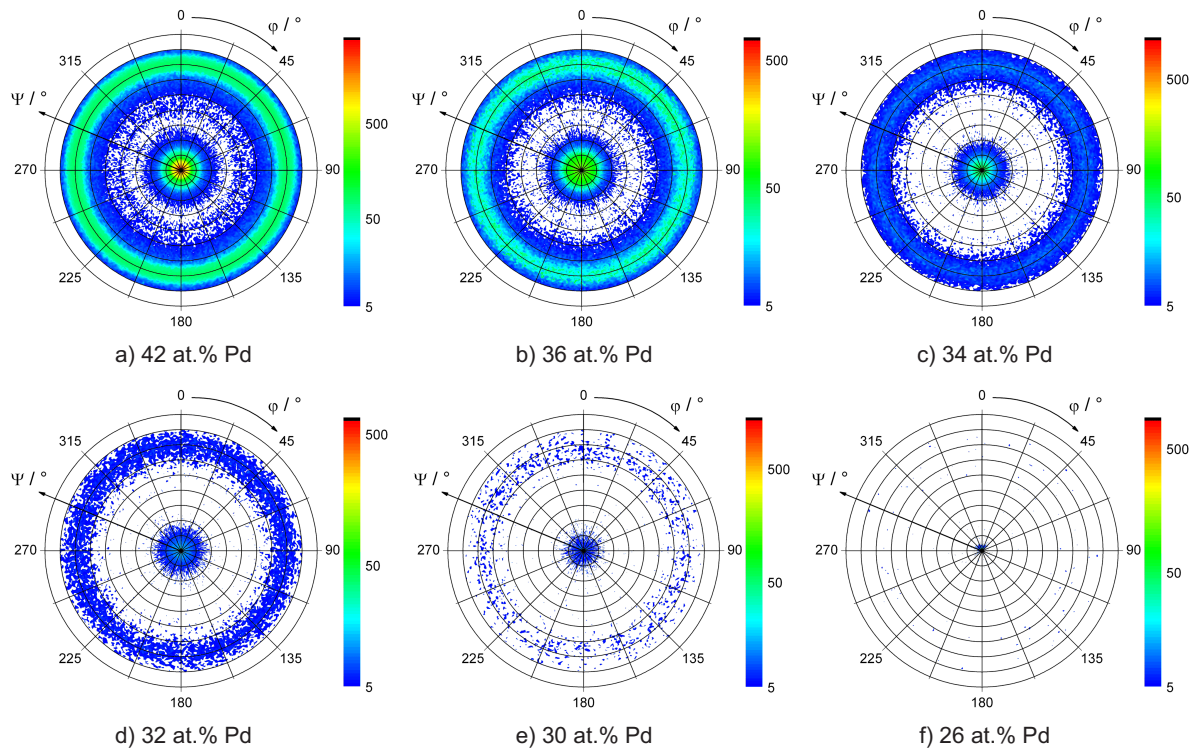


Abbildung 5.15: $\{111\}_{\text{tfz}}$ -Polfiguren der $\text{Fe}_{100-x}\text{Pd}_x$ -Schichten mit verschiedenen Pd-Gehalten. Die $[100]$ - und $[010]$ -Kanten des MgO-Substrats sind parallel zum Bild. Um eine qualitative Aussage zur Texturänderung machen zu können, wurde für alle Polfiguren der gleiche Startwert für die Skala gewählt. Die Schichten mit hohem Pd-Gehalt zeigen neben einem intensiven Pol in der Mitte einen zusätzlichen Kreis bei $\Psi = 70,5^\circ$, der einer $\{111\}_{\text{kfz}}$ -Fasertextur zugeordnet wird. Für $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ ist dieser Ring nur noch schwach zu erkennen.

Der 2θ -Wert dieser dichtest gepackten $\{111\}_{\text{tfz}}$ -Ebene ist sowohl von der tetragonalen Verzerrung als auch von der Zusammensetzung unabhängig. Das Volumen der Fe-Pd-Einheitszelle bleibt trotz verschiedener Pd-Gehalte konstant. Dass es sich nicht ändert, könnte am Invar-Effekt liegen. Beim Invar-Effekt kommt es aufgrund einer negativen Volumenmagnetostriktion mit ansteigender Temperatur zur Kontraktion des Gitters. Schilfgaarde u. a.⁴⁰ erklärten die magnetische Volumeninstabilität mit einer Änderung des magnetischen Zustandes. Die Spins der Atome müssen nicht mehr nur parallel oder antiparallel ausgerichtet sein, sondern können teilweise auch ungeordnet vorliegen. Bei Raumtemperatur ist dieser Effekt weniger ausgeprägt, könnte aber

ausreichen und gegenläufig zur kleinen Volumenänderung durch die Variation des Pd-Gehaltes führen.

5.4 Kritische Schichtdicke

Bisher konnte gezeigt werden, dass dünne, epitaktische Fe₇₀Pd₃₀-Schichten auf verschiedenen Zwischenschichten hergestellt werden können. Jedoch sind dicke, epitaktische Schichten bis in den µm-Bereich, insbesondere für die Anwendung in Mikrosensoren, interessanter. Um ein besseres Verständnis für das Wachstum dickerer Schichten zu bekommen, wurde in diesem Teil der Arbeit die kritische Schichtdicke für Fe₇₀Pd₃₀ bestimmt. Dabei wurden verschiedene Strukturen innerhalb wie auch außerhalb des Bain-Pfades untersucht.

5.4.1 Außerhalb des Bain-Pfades nahe krz

DFT-Rechnungen wie auch die Experimente zu den Abscheideraten zeigen, dass die *krz*-Struktur die energetisch stabile Konfiguration für Fe-Pd ist. Um das genauer zu betrachten, wurden Schichtdickenserien für Fe₇₀Pd₃₀ auf einer Au- und auf einer W-Zwischenschicht untersucht. Dabei wird einmal von außerhalb des Bain-Pfades gestartet (auf W) und einmal innerhalb (auf Au). Um das epitaktische Wachstum der Zwischenschichten sowie die Adhäsion zu verbessern, wurde auf dem Substrat eine 5 nm dünne Cr-Schicht abgeschieden. Die Dicke der Au- und W-Zwischenschichten von 50 nm wurde so gewählt, dass diese einen relaxierten Gitterparameter aufweisen. Da der Abscheidedruck für die Fe-Pd-Schicht 0,004 mbar betrug, musste gleichzeitig von einem 102 mm Fe_{65,5}Pd_{34,5}-Legierungstarget und einem 50 mm Pd-Target abgeschieden werden, um die Zielzusammensetzung Fe₇₀Pd₃₀ zu erreichen. In diesem Abschnitt werden zuerst die Ergebnisse auf der W-Zwischenschicht vorgestellt.

Die zur Phasenanalyse durchgeführten θ -2 θ -Messungen in Bragg-Brentano-Geometrie zeigen, dass neben den Reflexen des Substrats und der W-Zwischenschicht nur ein Reflex von Fe₇₀Pd₃₀ auftritt (Abb. 5.16). Dieser kann dem {002}-Reflex von Fe₇₀Pd₃₀ zugeordnet werden. Für die dünne Schicht befindet er sich bei $2\theta = 77,2^\circ$. Dieser Wert ist größer als der Wert für die *krz*-Struktur ($2\theta = 73,8^\circ$). Bei einer Schichtdicke von 1000 nm verschiebt sich der {002}-Reflex jedoch zu kleineren Werten ($2\theta = 73,1^\circ$).

Die {111}_{tfz}-Polfigur der 40 nm Schicht zeigt vier sehr scharfe Pole bei Winkeln von $\Phi = n \cdot 45^\circ$ und $\Psi = 44^\circ$ mit hoher Intensität (siehe auch Kap. 4). Bei der 1000 nm dicken Schicht sind auch vier scharfe Pole zu erkennen, jedoch zusätzlich eine Verschiebung in Ψ auf 45° (Abb. 5.16b). Diese Verschiebung in Ψ bestätigt die Beobachtungen der θ -2 θ Messungen in

Bragg-Brentano-Geometrie. Die tetragonale Verzerrung verändert sich von $c/a|_{\text{tfz}} = 0,67$ auf $c/a|_{\text{tfz}} = 0,71$. Letzterer Wert entspricht der kubischen krz -Struktur.

Die Relaxation zu einer krz -Struktur zeigt sich auch schon in den dünnen Schichten. Unter den Annahmen, dass der Gitterparameter der Zwischenschicht perfekt auf den in der Schichtebene liegenden Gitterparameter von $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ übertragen wird und das Volumen der $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Einheitszelle konstant ist, sollte die tetragonale Verzerrung $c/a|_{\text{tfz}} = 0,6$ betragen. Bereits bei der 40 nm dünnen Schicht beträgt $c/a|_{\text{tfz}} = 0,67$. Dass bei der 1000 nm dicken Schicht $c/a|_{\text{tfz}}$ noch höher ist, zeigt, dass Verzerrungen kleiner als $c/a|_{\text{tfz}} = 0,71$ energetisch ungünstig sind und eine Relaxation zu krz erfolgt.

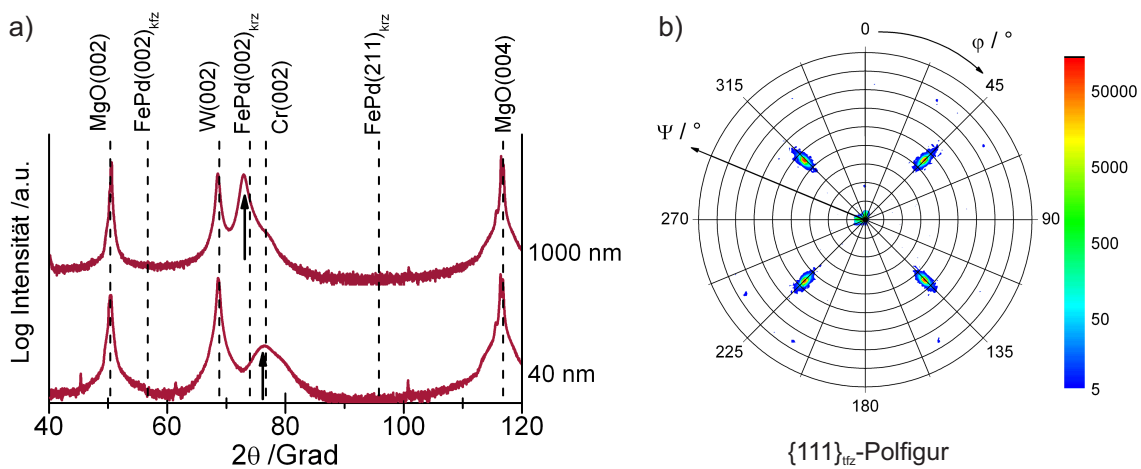


Abbildung 5.16: a) Röntgendiffraktogramme von 40 nm und 1000 nm $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schichten auf einer W-Zwischenschicht. Der $\{002\}$ -Reflex von $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ (Pfeil) der dünnen Schicht liegt bei einem höheren 2θ -Wert als der theoretische Wert für die krz -Struktur. Der $\{002\}$ -Reflex der dicken Schichten liegt beim theoretischen 2θ -Wert. b) $\{111\}_{\text{tfz}}$ -Polfigur der 1000 nm dicken $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schicht. Die $[100]$ - und $[010]$ -Kanten des MgO -Substrats sind parallel zum Bild.

5.4.2 Innerhalb des Bain-Pfades nahe krz

Im zweiten Teil der Schichtdickenserie für eine Struktur nahe krz wird das Relaxationsverhalten von $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schichten auf einer Au-Zwischenschicht untersucht. Um die gleichen Randbedingungen zu gewährleisten, wurden die $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schichten mit den gleichen Parametern wie auf W abgeschieden. Die θ - 2θ Messungen in Bragg-Brentano-Geometrie zeigen auch hier, dass neben den Reflexen des Substrats und der Au-Zwischenschicht nur der $\{002\}$ -Reflex von $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ auftritt (Abb. 5.17). Für die 40 nm Schicht liegt der $\{002\}$ -Reflex bei $2\theta = 68,7^\circ$ und für die 1000 nm dicke Schicht bei $2\theta = 69,6^\circ$. Beide Reflexe liegen somit innerhalb der Grenzen des

Bain-Pfades nahe der krz Grenze bei $2\theta = 73,8^\circ$ und beschreiben eine trz -Struktur. Im Gegensatz zu der $Fe_{70}Pd_{30}$ -Schicht auf W ist hier mit größerer Schichtdicke nur eine sehr kleine Verschiebung Richtung krz zu beobachten. Aber auch diese kleine Verschiebung deutet an, dass für $Fe_{70}Pd_{30}$ die krz -Struktur energetisch günstiger zu sein scheint.

Die 40 nm Schicht zeigt kleine HWB der Pole, ähnlich wie die Polfigur in Kap. 4. In der $\{111\}_{tfz}$ -Polfigur der 1000 nm Schicht belegen die vier scharfen Pole auch eine epitaktisch gewachsene Schicht mit hoher Qualität. Im Rahmen der Messgenauigkeit konnte keine Verschiebung in Ψ -Richtung festgestellt werden. Dieses Verhalten deckt sich mit Untersuchungen von Bechtold u. a.,⁵³ bei denen epitaktische $Fe_{70}Pd_{30}$ -Schichten auf Au mit Dicken von $1,2\ \mu m$ hergestellt wurden. Diese Schichten wurden jedoch mit einer Abscheiderate von $0,024\ nm/s$ hergestellt. Die hier gezeigten Schichten konnten mit einer um eine Größenordnung höheren Abscheiderate ($r = 0,28\ nm/s$) abgeschieden werden. Der höhere Prozessdruck während der Abscheidung von $0,004\ mbar$ im Vergleich zu $0,008\ mbar$ bei Bechtold u. a.⁵³ führt zu einer glatteren Schicht mit weniger Fehlern, die sonst bei einer hohen Abscheiderate auftreten.^{58,59}

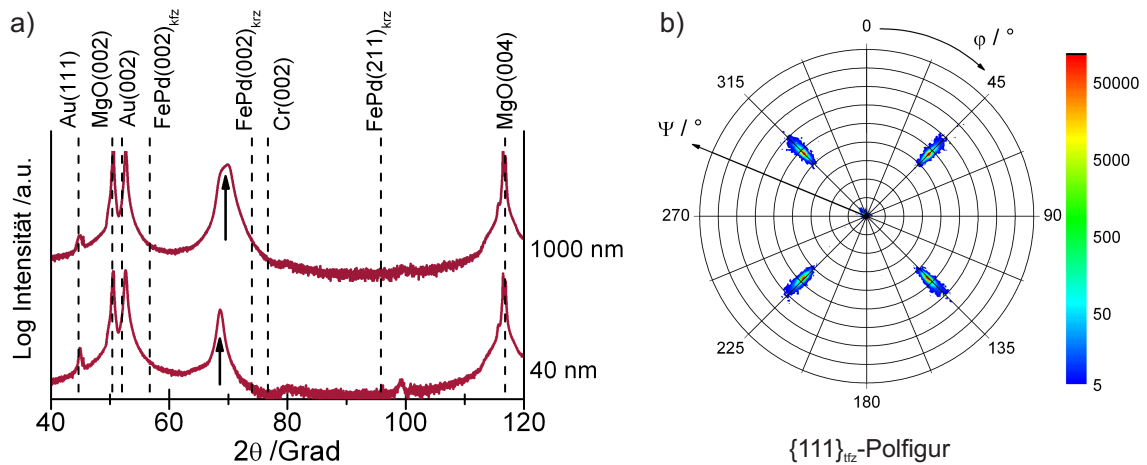


Abbildung 5.17: a) Röntgendiffraktogramme von 40 nm und 1000 nm $Fe_{70}Pd_{30}$ -Schichten auf einer Au-Zwischenschicht. Der $\{002\}$ -Reflex von $Fe_{70}Pd_{30}$ (Pfeil) ist sowohl von der dünnen als auch der dicken Schicht nahe am theoretischen Wert für die krz -Struktur. b) $\{111\}_{tfz}$ -Polfigur der 1000 nm dicken $Fe_{70}Pd_{30}$ -Schicht. Die $[100]$ - und $[010]$ -Kanten des MgO-Substrats sind parallel zum Bild.

5.4.3 Innerhalb des Bain-Pfades nahe kfz

Wie ändert sich die kritische Schichtdicke, wenn man die tetragonale Verzerrung soweit erhöht, dass man näher an die kfz -Struktur kommt? Für eine Zusammensetzung von $Fe_{70}Pd_{30}$ ist in

abgeschreckten Massivproben die kfz -Struktur bei Raumtemperatur stabil. Um das zu überprüfen wurden verschieden dicke $Fe_{70}Pd_{30}$ -Schichten auf einer Ir-Zwischenschicht untersucht. Die $Fe_{70}Pd_{30}$ -Schichten wurden mit den gleichen Parametern wie die Schichten auf W oder Au abgeschieden ($r = 0,28 \text{ nm/s}$, $p = 0,004 \text{ mbar}$).

Das Röntgendiffraktogramm einer 40 nm $Fe_{70}Pd_{30}$ -Schicht zeigt, dass neben den Reflexen von Substrat und Zwischenschicht nur der $\{002\}$ -Reflex von $Fe_{70}Pd_{30}$ auftritt (Abb. 5.18). Eine tetragonale Verzerrung von $c/a|_{tfz} = 0,94$ bestätigt die tfz -Struktur. Bei der 1000 nm $Fe_{70}Pd_{30}$ -Schicht ist neben dem $\{002\}$ -Reflex für die tfz -Struktur auch ein weiterer Reflex an der Position der krz -Struktur zu sehen. Diese zwei Reflexe belegen, dass mit einer hohen Rate, auch bei optimalem Druck, keine dicken epitaktischen Schichten mit tfz -Struktur hergestellt werden können.

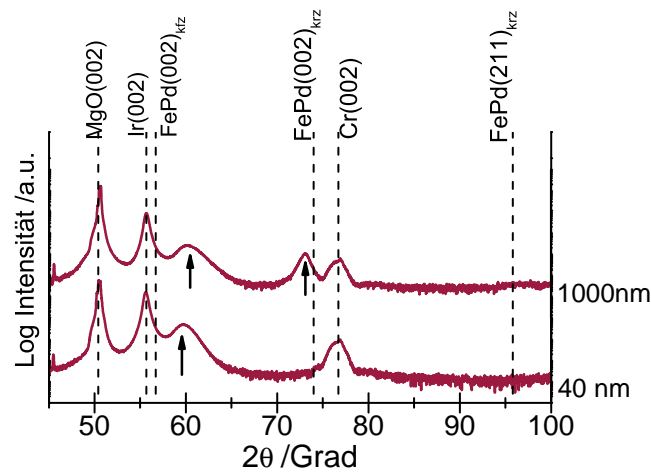


Abbildung 5.18: Röntgendiffraktogramme von 40 und 1000 nm $Fe_{70}Pd_{30}$ -Schichten auf einer Ir-Zwischenschicht. Der $\{002\}$ -Reflex von $Fe_{70}Pd_{30}$ ist für die dünne Schicht nahe am theoretischen Wert für die tfz -Struktur, bei der 1000 nm dicken $Fe_{70}Pd_{30}$ -Schicht werden jedoch zwei Reflexe nahe $\{002\}_{kz}$ und $\{002\}_{krz}$ beobachtet (Pfeile).

Aus diesem Grund wurde eine weitere Schichtdickenserie mit einer deutlich geringeren Abscheiderate von $0,052 \text{ nm/s}$ ($p = 0,008 \text{ mbar}$) charakterisiert. Untersuchungen in Abschnitt 5.2 zeigten, dass durch eine sehr geringe Abscheiderate die tfz -Struktur durch die Grenzfläche zur Ir-Zwischenschicht stabilisiert wird. Die Röntgendiffraktogramme der 185 nm als auch der 1100 nm Schicht zeigen nur einen Reflex von $Fe_{70}Pd_{30}$ bei $2\theta \approx 58^\circ$, der dem $\{002\}$ -Reflex von tfz FePd zugeordnet wird (Abb. 5.19a). Andere Reflexe für eine krz -Struktur sind nicht sichtbar. In Abb. 5.19b ist die $\{111\}_{tfz}$ -Polfigur der 1100 nm $Fe_{70}Pd_{30}$ -Schicht dargestellt. Neben den Intensitäten des epitaktisch gewachsenen Teils ($\Phi = n \cdot 45^\circ$ und $\Psi = 53^\circ$) ist zusätzlich ein schwacher Ring einer Fasertextur bei einem Ψ -Winkel zwischen 30° und 40° sichtbar.

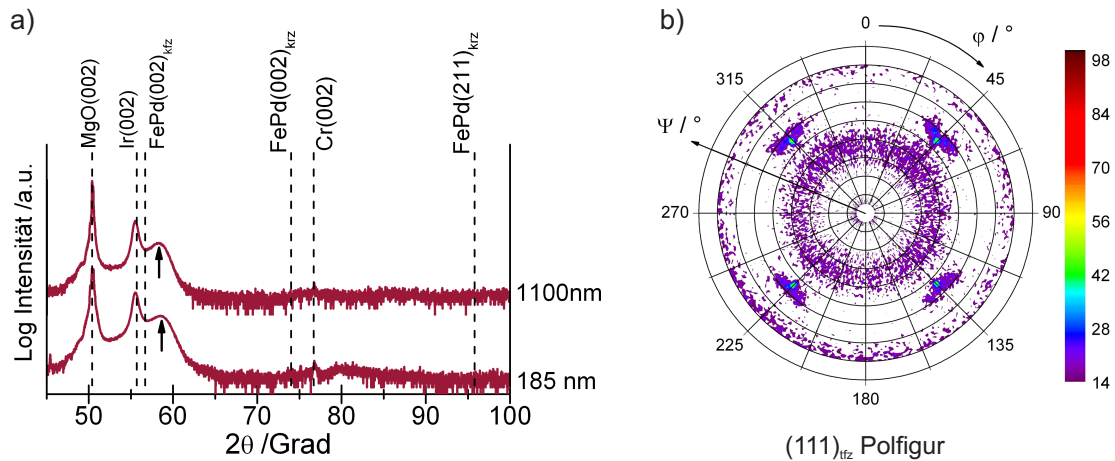


Abbildung 5.19: a) Röntgendiffraktogramme der 185 nm dünnen und der 1100 nm dicken $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schichten auf einer Ir-Zwischenschicht. Der $\{002\}$ -Reflex von $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ (Pfeil) ist sowohl von der dünnen als auch der dicken Schicht nahe am theoretischen Wert für die tfz -Struktur. b) $\{111\}_{\text{tfz}}$ -Polfigur der 1100 nm dicken $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schicht. Die $[100]$ - und $[010]$ -Kanten des MgO-Substrats sind parallel zum Bild. Neben den Intensitäten der epitaktischen Varianten bei $\Phi = n \cdot 45^\circ$ und $\Psi = 53^\circ$ ist auch eine Fasertextur bei $\Psi = 30^\circ - 40^\circ$ sichtbar.

Für Untersuchungen der lokalen Schichtstruktur erfolgte Feinbereichsbeugung im TEM. Die Bereiche und die Größe für die Beugung sind durch Kreise in der Hellfeld-Abbildung gekennzeichnet (Abb. 5.20). Die obere Pt-Schicht und die raue Oberfläche von $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ entstehen durch die TEM-Präparation mittels FIB^c. Die Feinbereichsbeugung zeigt, dass $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ an der Grenzfläche zur epitaktischen Ir-Zwischenschicht epitaktisch und mit einer kfz -Struktur wächst (gelber Kreis). Auch nach einer Kippung der TEM-Lamelle um 45° sind keine Anzeichen für eine tetragonale Verzerrung sichtbar. Die Fehlpassung zwischen der Ir-Zwischenschicht und der $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schicht beträgt im Mittel 1,9 %. Die TEM-Untersuchungen bestätigen die Orientierungsbeziehung aus den Texturmessungen. In der Vergrößerung ist zu sehen, dass die Reflexe des MgO-Substrats, der Ir-Zwischenschicht und der Fe-Pd-Schicht nicht ganz übereinander liegen. Das Fe-Pd-Gitter wächst bezogen auf das Ir-Gitter um 4° verdreht auf.

Hochauflösende TEM-Aufnahmen sowie mittels schneller Fouriertransformation berechnete Muster deuten auf ein epitaktisches Wachstum der $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schicht bis zu mehreren hundert Nanometern hin. Weitere Feinbereichsbeugungsexperimente in den anderen markierten Bereichen zeigen eine Relaxation von der Grenzfläche zur Zwischenschicht bis hin zu der Oberfläche, bis schließlich an der Oberfläche sogar polykristalline Bereiche entstehen. Im Übergangsbereich

^cDiese TEM-Untersuchung wurde von B. Erkartal durchgeführt.

von einkristallin zu polykristallin sind Bereiche mit einer tfz -Struktur erkennbar. Im Beugungsbild (blauer Kreis) wird das durch ein Aufspalten der Fundamentalreflexe deutlich. Die tetragonale Verzerrung beträgt $c/a|_{tfz} = 0,91$.

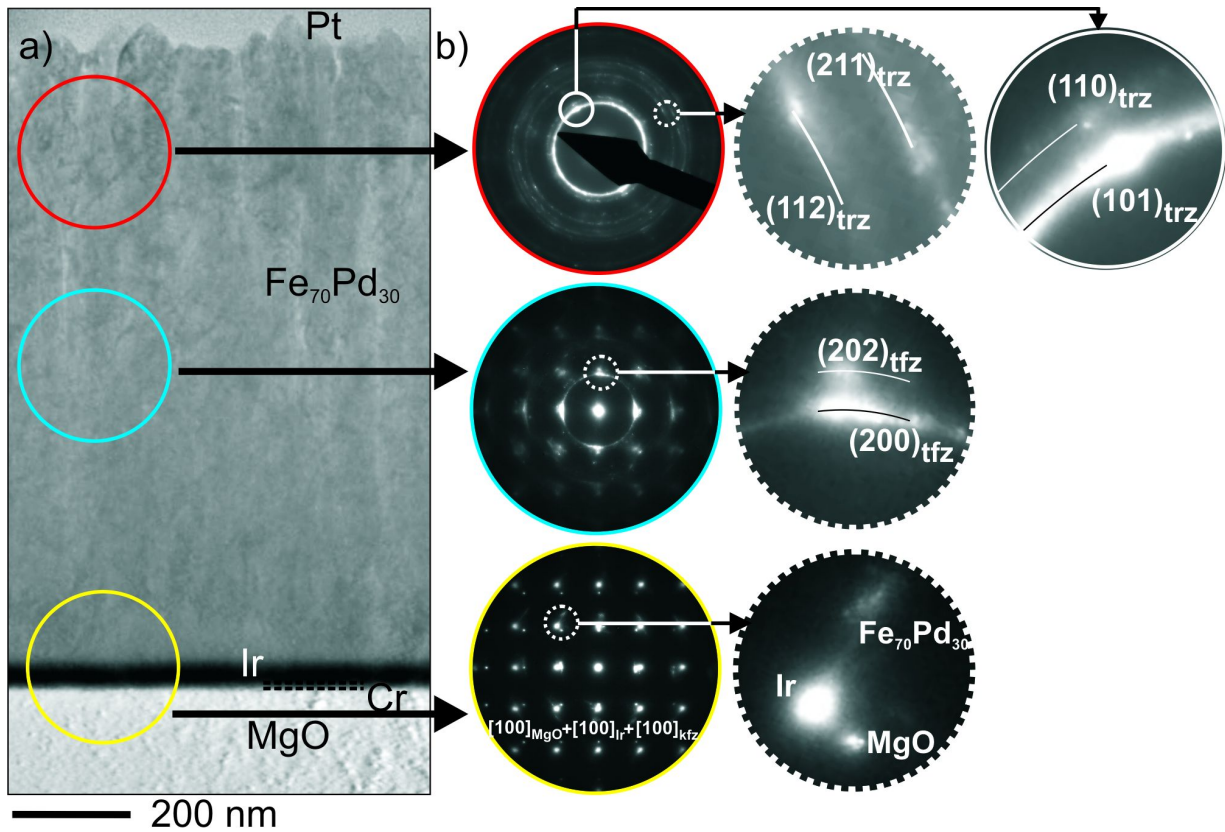


Abbildung 5.20: a) Hellfeld-Abbildung der 1100 nm Fe₇₀Pd₃₀-Schicht auf einer Ir-Zwischenschicht. Die Bereiche der Feinbereichsbeugung sind durch Kreise gekennzeichnet. b) An der Grenzfläche zum Substrat wächst Fe₇₀Pd₃₀ mit kfz -Struktur epitaktisch. An der Oberfläche relaxiert Fe₇₀Pd₃₀ zu einer $\{101\}_{trz}$ -Textur.¹⁴⁸

Zur Bestimmung der Struktur im polykristallinen Bereich an der Oberfläche (roter Kreis) wurden die experimentellen Daten mit der Theorie verglichen. Für eine trz -Struktur spalten die $\{101\}_{kfz}$ -Reflexe in $(101)_{trz}$ und $(110)_{trz}$ auf, und der $\{112\}_{kfz}$ -Reflex in $(112)_{trz}$ und $(211)_{trz}$ (siehe Vergrößerungen). Ähnlich dazu kann die gleiche experimentell beobachtete Aufspaltung auch durch ein Aufspalten der $\{200\}_{kfz}$ -Reflexe in $(002)_{tfz}$ und $(200)_{tfz}$ sowie der $\{220\}_{kfz}$ -Reflexe in $(220)_{tfz}$ und $(202)_{tfz}$ beschrieben werden. Um die tetragonale Struktur entsprechend beider Möglichkeiten zu identifizieren, wird die Position der konzentrischen Ringe (d_{exp} -Werte) mit theoretischen d -Werten mit Hilfe eines Modells und dem Programm JEMS verglichen.^{149,150} Für beide Strukturen fehlt ein Reflex und zwar der $(002)_{trz}$ bzw. der $(111)_{tfz}$. Der fehlende $(111)_{tfz}$ -Ring bei einer möglichen tfz -Struktur hätte die höchste Intensität von allen Reflexen.

Das Fehlen des intensivsten Reflex/Rings im Beugungsbild ist schwer erklärbar und kann nicht mit einer möglichen Textur erklärt werden. Andererseits beträgt die Intensität des fehlenden $(002)_{\text{trz}}$ -Reflexes/Rings lediglich 10 % des stärksten Reflexes und könnte daher im Untergrund versteckt sein. Diese Erkenntnis deckt sich mit den Röntgenmessungen, bei denen auch nur ein sehr schwacher zusätzlicher Ring in den Polfiguren sichtbar ist. Der obere Bereich hat somit eine *trz*-Struktur mit einer tetragonalen Verzerrung von $c/a|_{\text{tfz}} = 0,83$. Dass im Röntgendiffraktogramm kein Hinweis auf eine *trz*-Struktur zu sehen ist, liegt an der Überlagerung des $\{110\}_{\text{trz}}$ -Reflexes mit dem $\{002\}$ -Reflex des MgO-Substrats.

Obwohl sich die epitaktische Schicht mit einer *kfz/tfz*-Struktur zu einer polykristallinen *trz*-Struktur umwandelt, konnte trotz der hochauflösenden mikroskopischen Untersuchungen kein herkömmlicher Relaxationsmechanismus gefunden werden – weder Verformungs- bzw. Wachstumszwillinge oder Bereiche, in denen viele Fehlpassungsversetzungen eingebaut wurden. Die Umwandlung erfolgt nicht an einer scharfen Grenzfläche, sondern eher über einen kontinuierlichen Prozess.

Kohärentes epitaktisches Wachstum erfordert, dass die Gitterparameter der bereits abgeschiedenen Schicht an die neu gebildete Lage weitergegeben werden. Für das Wachstum ist eine gewisse Diffusionszeit nötig, bis die Atome die ideale Position erreicht haben und es wäre eigentlich eine niedrige Abscheiderate vorteilhaft, da sonst Defekte in das Gitter eingebaut werden. Doch sogar bei niedriger Abscheiderate können Fehler entstehen, die sich mit ansteigender Schichtdicke akkumulieren. Das könnte eine Relaxation auch bei einer geringen Abscheiderate, aber großer Schichtdicke erklären. Eine Akkumulation von Defekten ist ein kontinuierlicher Prozess, der das Fehlen einer scharfen Grenzfläche in den TEM-Untersuchungen zwischen den unterschiedlichen Bereichen erklären kann, aber auch die schwache und breite Intensität des Rings in der Polfigur.

5.4.4 Außerhalb des Bain-Pfades nahe *kfz*

Fe₇₀Pd₃₀-Schichten mit einer tetragonalen Verzerrung nahe der *kfz*-Struktur ($c/a|_{\text{tfz}} < 1$) haben eine geringere kritische Schichtdicke für epitaktisches Wachstum als Schichten mit einer *krz*-Struktur. Die größere Energiedifferenz bezogen auf den Grundzustand *krz* für höhere tetragonale Verzerrungen scheint zu genügen, um die kritische Schichtdicke herabzusetzen. Jenseits der *kfz*-Struktur gibt es ein weiteres Energieminimum (vgl. Abb. 4.5 in Kap. 4), das ein epitaktisches Wachstum mit einer adaptiven Phase erlaubt. Ob dies auch für dickere Schichten möglich ist, wird in diesem Abschnitt untersucht. Dazu wurde eine Fe₇₀Pd₃₀-Schichtdickenserie auf einer Cu-Zwischenschicht hergestellt ($r = 0,28 \text{ nm/s}$, $p = 0,008 \text{ mbar}$).

θ - 2θ Messungen in Bragg-Brentano-Geometrie zeigen für die dünnen Schichten nur einen (002)-Reflex von $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ jenseits der Grenzen des Bain-Pfades (Abb. 5.21a). Für alle Schichtdicken bleibt $2\theta \approx 52,5^\circ$ konstant. Es ist lediglich eine leichte Verbreiterung zu erkennen. Ab einer Schichtdicke von 1000 nm ist zusätzlich ein $\{211\}_{\text{krz}}$ -Reflex zu beobachten, der mit größerer Schichtdicke stärker wird.

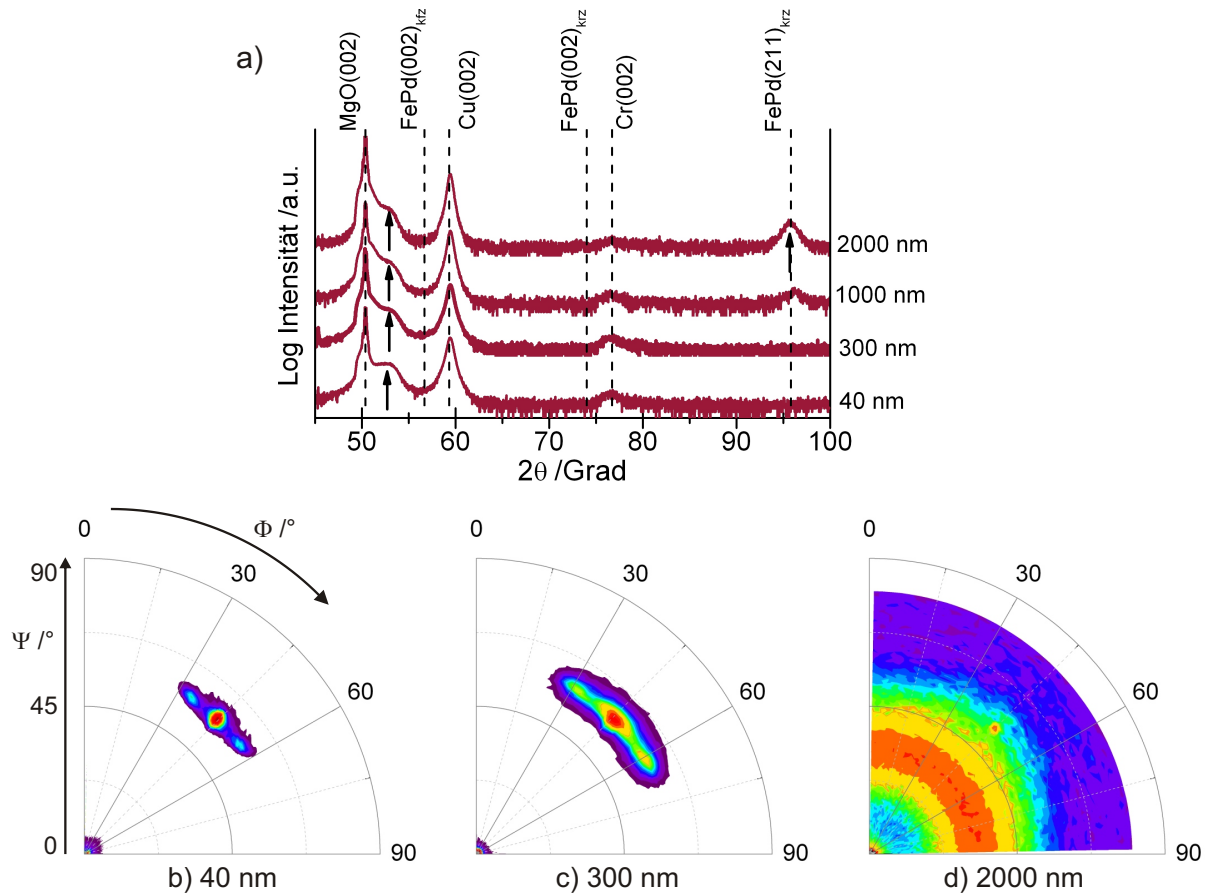


Abbildung 5.21: a) Röntgendiffraktogramme von 50 nm bis 2000 nm $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schichten auf einer Cu-Zwischenschicht. Für dünne Schichten liegt der $\{002\}$ -Reflex von $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ jenseits der Grenze des Bain-Pfades (Pfeil). Ab einer Schichtdicke von 1000 nm ist zusätzlich ein $(211)_{\text{krz}}$ -Reflex zu beobachten. b) $\{111\}_{\text{tfz}}$ -Polfiguren einiger $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schichten. Die $[100]$ - und $[010]$ -Kanten des MgO-Substrats sind parallel zum Bild. Für die 40 nm $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schicht sind die Intensitäten der epitaktischen Matrix sowie der adaptiven Verzwillingung zu sehen. Bei der 300 nm Schicht tritt sowohl in Φ - als auch in Ψ -Richtung eine Verbreiterung auf. Für die 2000 nm Schicht sind diese Intensitäten verschwunden und eine $(211)_{\text{krz}}$ -Fasertextur entsteht. Die Intensitäten in der Mitte der Polfigur gehören zum MgO-Substrat.

$\{111\}_{\text{tfz}}$ -Polfiguren der 50 nm, 300 nm und 2000 nm $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schichten zeigen eine Änderung der Textur über zwei Bereiche (Abb. 5.21). Für die 50 nm $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schicht sind die In-

tensitäten der epitaktischen Matrix sowie der adaptiven Verzwillingung zu sehen (siehe dazu Abschnitte 4.2 und 5.1.6). Bei der 300 nm Schicht ist sowohl in Φ - als auch in Ψ -Richtung deutlich eine Verbreiterung zu beobachten, die nur schwer mit Fehlpassungsversetzungen oder Verformungs- bzw. Wachstumszwillingen erklärt werden kann. Eine zusätzliche Rotation um die Substratnormale könnte dazu führen. Für die 2000 nm Schicht sind diese Intensitäten verschwunden und ein Ring entsteht bei $\Psi = 33^\circ$, der einer $\{211\}_{\text{krz}}$ -Fasertextur zugeordnet wird.

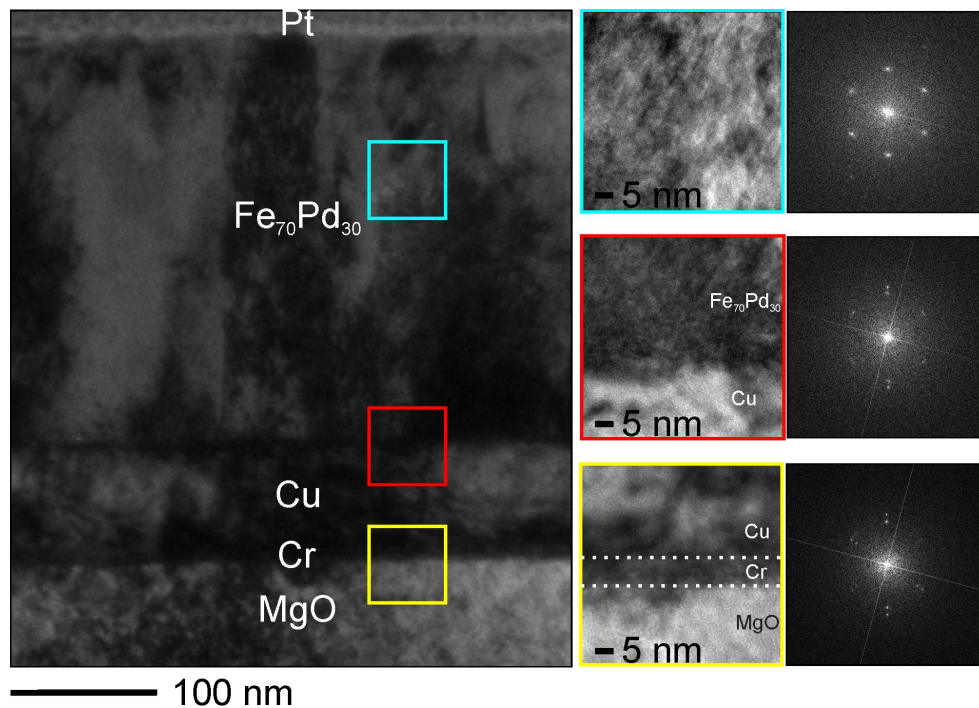


Abbildung 5.22: Links: Hellfeld Abbildung einer 1300 nm $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schicht auf einer Cu-Zwischenschicht. Die Bereiche für FFT sind durch Vierecke gekennzeichnet. Bis zu einer Dicke von ca. 180 nm wächst $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ epitaktisch auf Cu (scharfe Reflexe in den FFT-Bildern). An der Oberfläche relaxiert $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ zu einer trz -Textur.

Die lokale Schichtstruktur wurde mittels TEM Untersuchungen bestimmt^d. Die Bereiche und die Größe für die FFT sind durch Vierecke in der Hellfeld-Abbildung gekennzeichnet (Abb. 5.22). Die obere Pt-Schicht und die raue Oberfläche von $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ entstehen durch die TEM-Präparation mittels FIB. Die Feinbereichsbeugung zeigt, dass sowohl die Cu-Zwischenschicht als auch die $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schicht an der Grenzfläche zum MgO-Substrat epitaktisch wachsen (gelbes und rotes Viereck). Die kritische Dicke für das epitaktische Wachstum variiert dabei sehr stark. Es gibt Bereiche bis 40 nm, aber auch Bereiche bis zu 180 nm, in denen die Epitaxie erhalten bleibt. Als erster Relaxationsschritt wird die Bildung von wenigen Körnern beobachtet. Bei Überlagerung

^dDiese TEM-Untersuchung wurde von B. Erkartal durchgeführt.

von Körnern kann der Moiré-Effekt auftreten. Das wiederum erschwert den Nachweis von adaptiven Nanozwillingen im TEM, da diese zu ähnlichen Beugungsmustern führen. Mit ansteigender Schichtdicke wird anschließend eine Relaxation zu einer trz -Fasertextur beobachtet.

5.5 Zusammenfassung zu Relaxationsprozessen und kritische Schichtdicken

Die Abscheidung von dicken, epitaktischen Fe-Pd-Schichten hängt stark von den verwendeten Herstellungsparametern aber auch von der einzustellenden Struktur ab. Dabei kann die Relaxation lokal über Zwillingsbildung oder kontinuierlich geschehen. Bei der Untersuchung der Relaxationsmechanismen sind neben TEM-Untersuchungen insbesondere die Analysen mit Hilfe von Polfiguren hilfreich, da diese statistisch relevante Informationen über die gesamte Probe liefern. Da das Substrat ein absolutes Referenzsystem ist, kann man mit Polfiguren Angaben zur Struktur und zu Orientierungsbeziehungen machen. Um die gemessenen Polfiguren mit simulierten Polfiguren für verschiedene Fe-Pd-Schichten zu vergleichen, wird zur einfachen Beschreibung aller Strukturen auch hier die tetragonale Verzerrung der Fe-Pd-Einheitszelle $c/a|_{tfz}$ verwendet. Dadurch können alle Zwillingsmodi mit dem gleichen Konzept beschrieben werden. Der einzelne Zwillingsmodus ist dann durch die Zwillingsselemente K_1 und $\bar{\eta}_1$ definiert. Da für die hier gezeigten Zwillingsmodi alle Elemente rational sind, werden sie als Mischzwillinge bezeichnet.^{125,132} Anhand des Konzepts von Bain und der klassischen Theorie der Verzwillingung ergeben sich für beide elementaren Zwillingsmodi folgende Identitäten:

$$\{111\}_{tfz}\langle 11\bar{2}\rangle_{tfz} \equiv \{101\}_{trz}\langle 10\bar{1}\rangle_{trz} \text{ und } \{112\}_{trz}\langle 11\bar{1}\rangle_{trz} \equiv \{101\}_{tfz}\langle 10\bar{1}\rangle_{tfz}.$$

Dadurch können sowohl Verformungszwillinge als auch Umwandlungszwillinge mit dem gleichen Konzept beschrieben werden. Statt wie bisher nur kubische Systeme zu betrachten, werden hier gedehnte Strukturen des Fe-Pd-Systems untersucht. Für Fe-Pd-Schichten, die eine Struktur nahe kfz aufweisen, erfolgt Relaxation über das Zwillingsystem $\{111\}_{kfz}\langle 11\bar{2}\rangle_{kfz}$ (kfz -Typ). Ist die Struktur krz , wird auch das entsprechende Zwillingsystem $\{112\}_{krz}\langle 11\bar{1}\rangle_{krz}$ (krz -Typ) beobachtet. Für die Schicht mit einer tfz -Struktur ist die dazugehörige Scherung für kfz -Typ Zwillinge höher als für krz -Typ Zwillinge. Für das entgegengesetzte System, die Schicht mit einer trz -Struktur, verschwindet die Scherung für die kfz -Typ Zwillinge. Dagegen ist die Scherung für krz -Typ Zwillinge fast maximal. Somit wird der Zwillingsmechanismus gewählt, der am effizientesten Spannungen abbaut.

Diese Zwillingsstypen werden während einer Verformung¹⁴² oder während des Schichtwachstums¹²⁷ beobachtet. Hohe kinetische Energien und Abscheideraten begünstigen die Bildung von Wachstumswillingen. Phasenfeldsimulationen zur Entwicklung von $\{111\}_{kfz}$ -Wachstumswillingen zeigten jedoch, dass die Zwillingsstruktur nicht direkt durch die Abscheiderate kontrollierbar ist.¹⁴⁴ Zum anderen muss auch der Einfluss der Verformung der Fe-Pd-Einheitszelle beachtet werden. Beim kohärenten Schichtwachstum gibt das Substrat bzw. die Zwischenschicht die Gitterparameter in der Schichtebene vor. Dies führt bei konstantem Volumen der Fe-Pd-Einheitszelle zu einer tetragonalen Verzerrung. Das wiederum kann die Spannungen in der Schicht weiter erhöhen, die durch Bildung von Zwillingen abgebaut werden kann. Da aber Verformungs- und Wachstumswillinge kristallographisch identisch sind, kann im Nachhinein nicht zwischen beiden unterschieden werden.

Nach einer Wärmebehandlung, wie sie für Massivproben durchgeführt wurde, werden martensitische Umwandlungswillinge sowohl im REM als auch in den Polfigurmessungen nachgewiesen. Mit der phänomenologischen Martensittheorie (WLR-Theorie) kann die verzwillingte Struktur mit $\{101\}_{tfz} \langle \bar{1}01 \rangle_{tfz}$ Umwandlungswillingen beschrieben werden.¹²⁹ Die feste Grenzfläche zum MgO-Substrat reduziert die möglichen Martensitvarianten. Es werden nur Varianten mit ihrer Zwillingsgrenze senkrecht zur Schichtoberfläche beobachtet. Im Gegensatz zum bekanntesten MFG-System Ni-Mn-Ga zeigt sich die verzwillingte Struktur für Fe-Pd nicht so klar in den Polfiguren.¹⁴⁵ Es ist eine leichte Verbreiterung der Intensitäten sichtbar. Dies kann zwei Gründe haben. Zum einen besitzt die ungeordnete Fe-Pd-Legierung eine strukturelle Instabilität, die zu einer Aufweichung der Kristallstruktur³⁰ führt, zum anderen können sich Kleinwinkelkorn Grenzen bilden.

Die martensitische Umwandlung von einer hoch-symmetrischen Phase (kfz -Austenit) in eine niedrig-symmetrische Phase (tfz/trz -Martensit) ist im Fe-Pd-System mit einer Änderung der Struktur von kubisch zu tetragonal verbunden. Im Gegensatz dazu ist die Bildung einer adaptiven Phase in Fe-Pd ein seltener Fall für eine diffusionslose Umwandlung zwischen zwei tetragonalen Strukturen ohne Verringerung der Symmetrie. Als Habitebene wird die (001)-Grenzfläche zwischen der Fe-Pd-Schicht und der Zwischenschicht definiert. Mit Hilfe einer geometrischen Beziehung kann das $c/a|_{Zw}$ -Verhältnis der adaptiven Nanostruktur aus dem $c/a|_{tfz}$ der epitaktischen Matrix berechnet werden und in Polfiguren simuliert und bestätigt werden.

Wann Relaxation, lokal durch Zwillingsbildung oder kontinuierlich, stattfindet, hängt stark von der Struktur und vom Material der verwendeten Zwischenschicht ab. Für Fe-Pd-Schichten mit einer Struktur nahe krz ($c/a|_{tfz} = 0,71$) beträgt die kritische Schichtdicke für das epitaktische Wachstum deutlich über 1 μm . Diese Schichten sind sehr glatt und weisen scharfe Po-

le in den Polfigurmessungen auf. Ist die von der Zwischenschicht aufgezwungene Verzerrung $c/a|_{\text{tfz}} > 0,71$ (innerhalb des Bain-Pfades), bleibt die *trz*-Struktur auch bei großer Schichtdicke erhalten. Startet man dagegen außerhalb des Bain-Pfades ($c/a|_{\text{tfz}} < 0,71$), ergeben sich für dünne und dicke Schichten verschiedene tetragonale Verzerrungen: die dünne Schicht hat $c/a|_{\text{tfz}} = 0,67$ und die dicke Schicht wächst mit einer *krz*-Struktur auf ($c/a|_{\text{tfz}} = 0,71$). Für Fe-Pd-Schichten mit einer Struktur nahe *kfz* ($c/a|_{\text{tfz}} = 1$) liegt dagegen die kritische Schichtdicke deutlich unter $1\ \mu\text{m}$. Unabhängig davon, ob man von innerhalb des Bain-Pfades oder außerhalb der Grenzen ($c/a|_{\text{tfz}} < 1$) startet, relaxieren die Schichten zu einer *trz*-Fasertextur. Dabei erfolgt die Relaxation außerhalb des Bain-Pfades zweistufig. Zuerst werden adaptive Nanozwillinge eingebaut. Ab ca. $180\ \text{nm}$ bilden sich wenige Körner, die um die Substratnormale rotiert sind. Bei höherer Schichtdicke bildet sich eine *trz*-Fasertextur.

Der Energieunterschied bezogen auf den Grundzustand (für Fe-Pd die *krz*-Struktur) ist dabei die treibende Kraft für die Relaxation. Die gesamte Exzessenergie steigt proportional mit der Schichtdicke an. Dagegen ist die Exzessenergie, die zur Bildung von Fehlpassungsversetzungen oder Verformungszwillingen nötig ist, nur einmal notwendig. Das weitere Schichtwachstum kann mit relaxiertem Gitterparameter erfolgen. Die kritische Schichtdicke wird somit durch das Gleichgewicht beider Energien bestimmt sein.

Aufgrund dieser Überlegungen würde man eine wohldefinierte kritische Schichtdicke erwarten, im Experiment beobachtet man diese jedoch nicht. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, dass die Schichtherstellung bei Raumtemperatur durchgeführt wurden und somit keine ausreichende thermische Aktivierung zur Erreichung des Grundzustandes zur Verfügung steht. Anstatt die gesamte Energie zur Bildung einer Grenzfläche auf einmal aufzubringen, findet ein kontinuierlicher Prozess der Defektakkumulation statt.

Diese Anhäufung von Defekten erklärt auch, warum die bei Raumtemperatur hergestellten Schichten im Gegensatz zu den wärmebehandelten Schichten keine martensitische Umwandlung aufweisen. Die Energieverringerng durch Defektakkumulation ist offensichtlich so effizient, dass keine ausreichende treibende Energie zur Bildung einer Phasengrenze zwischen Austenit und Martensit mehr zur Verfügung steht.

6 Fe-Pd-Gradientenschichten auf Cu-Au-Gradientenschichten

Bei der Abscheidung auf verschiedenen Zwischenschichten werden in kohärenten Fe₇₀Pd₃₀-Schichten verschiedene tetragonale Verzerrungen eingestellt, die den kompletten Bain-Pfad abdecken und über die *krz*- und *kfz*-Grenzen hinausgehen. Aufgrund der unterschiedlichen Gitterparameter der gewählten Zwischenschichten liegt das $c/a|_{\text{tfz}}$ -Verhältnis zwischen 0,67 und 1,09. Da für unterschiedliche Gitterparameter verschiedene Elemente als Zwischenschicht verwendet wurden, ist diese Methode jedoch sehr zeitintensiv. Für eine systematische Variation der Gitterparameter bietet sich die kombinatorische Schichtherstellung an. Mit dieser Methode können z. B. mehr als 300 Einzelproben auf einem 102 mm-Wafer abgeschieden werden.¹⁵¹ Diese Proben auf einem einzelnen Wafer werden als Materialbibliotheken bezeichnet, wobei komplette binäre und ternäre Systeme hergestellt und systematisch charakterisiert werden können.¹⁵² In diesem Kapitel wird diese Methode verwendet, um epitaktische Cu-Au-Bibliotheken auf einem 102 mm Si-Wafer herzustellen, die wiederum als Zwischenschicht für eine Fe-Pd-Bain-Pfad-Bibliothek^a dient.

6.1 Kombinatorisch hergestellte Fe-Pd-Schichten auf Silizium-Wafern

Mit Hilfe der kombinatorischen Schichtherstellung kann durch Strukturierung eine Vielzahl von Einzelproben auf einem Wafer hergestellt werden. Die Art der Strukturierung ist auf die spätere Anwendung der Proben zugeschnitten. Für die hier gezeigten Bibliotheken werden $3 \times 3 \text{ mm}^2$ große Quadrate verwendet. Für eine Fe-Pd-Bain-Pfad-Bibliothek bietet sich das Cu-Au-System als Zwischenschicht an. Fe₇₀Pd₃₀-Schichten wachsen auf beiden reinen Elementen epitaktisch

^aDie Gradientenschichten wurden in Zusammenarbeit mit der Ruhr-Universität Bochum (Arbeitsgruppe A. Ludwig) hergestellt.

und liegen an den Grenzen des hier gezeigten kohärent gedehnten Schichtwachstums (siehe Kap. 4).

Bei hohen Temperaturen ist das Cu-Au-System vollständig mischbar (Phasendiagramm siehe Anhang A) und bildet die ungeordnete *kfz*-Struktur (Au,Cu).¹⁵³ Bei Massivproben kann diese ungeordnete *kfz*-Struktur durch Abschrecken eingefroren werden. Damit kann der Gitterparameter in den abgeschreckten Massivproben durch Variation der Zusammensetzung $\text{Cu}_{100-x}\text{Au}_x$ zwischen den Gitterparametern der Einzelemente verändert werden.¹⁵⁴ Für den hier gezeigten Fall liegt der interessante Zusammensetzungsbereich zwischen 50 und 90 at.% Cu und damit bei Gitterparametern zwischen 0,385 nm und 0,365 nm.¹⁵⁴ $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ und $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30-x}\text{Cu}_x$ -Schichten mit diesen Gitterparametern in der Schichtebene weisen die besten magnetischen Eigenschaften auf, wobei bisher die optimalen Gitterparameter nur recht grob bestimmt werden konnten, da nur diskrete Gitterparameter von Reinelementen verwendet wurden. In Schichten kann die ungeordnete (Au,Cu)-Struktur durch Abscheidung bei Raumtemperatur stabilisiert werden. Bei gleichzeitigem Abscheiden von gegenüber angeordneten Element-Targets kann ein Cu-Au-Gradient gezielt eingestellt werden, und somit auf einfache und schnelle Weise ein großer Bereich der Zusammensetzung abgedeckt und der Gitterparameter variiert werden.

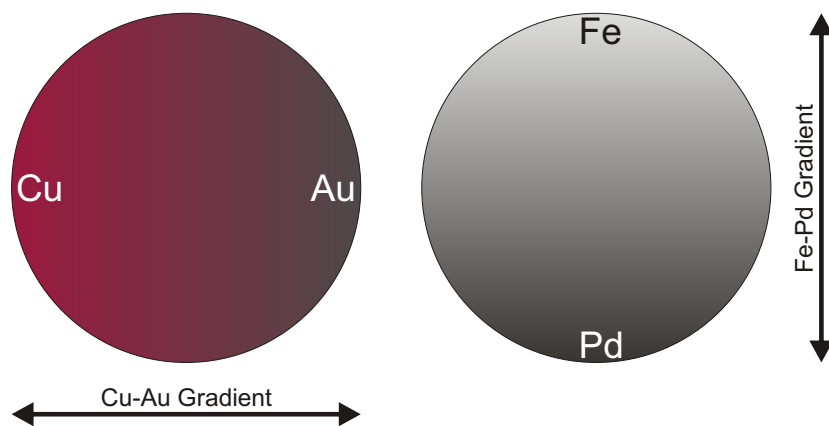


Abbildung 6.1: Schematische Anordnung beider Gradientenschichten von der Schichtoberfläche aus betrachtet. Der Gradient der Fe-Pd-Funktionsschicht ist dabei um 90° verdreht zum Zusammensetzungsgradienten der Cu-Au-Zwischenschicht.

Auf der Cu-Au-Zwischenschicht kann anschließend eine Funktionsschicht (hier Fe-Pd) abgeschieden werden. Diese kann eine weitere Gradientenschicht sein, bei der ebenfalls gleichzeitig von gegenüber angeordneten Element-Targets abgeschieden wird. Der Gradient ist dabei um 90° verdreht zum Zusammensetzungsgradienten der Cu-Au-Zwischenschicht (Abb. 6.1). Mit dieser Anordnung können mehrere Einflüsse untersucht werden: der Einfluss eines kontinuier-

lich veränderten Gitterparameters (Cu-Au-Gradient) auf die tetragonale Verzerrung der Fe-Pd-Einheitszelle sowie der Einfluss der Zusammensetzung von $\text{Fe}_{100-x}\text{Pd}_x$ auf Struktur und magnetische Eigenschaften bei einem konstanten Gitterparameter der Zwischenschicht. Die Materialbibliothek kann mit automatisierten Messverfahren (θ - 2θ -Messungen, Texturmessungen, REM, EDS, MOKE) charakterisiert werden.

6.1.1 Zusammensetzungsgradient der Cu-Au-Zwischenschicht

Vor der Abscheidung der Cu-Au-Zwischenschicht werden eine 5 nm Cu-Haftschrift und eine 10 nm Pd-Pufferschicht auf dem strukturierten, geätzten Si-Wafer abgeschieden. Die Cu-Haftschrift verbessert die Adhäsion der Cu-Au-Zwischenschicht und verringert die aufgrund der Fehlpassung zum Si-Gitter entstehende Spannung. Die Cu-Au-Bibliotheken wurden mit einer nominellen Zusammensetzung zwischen 50 und 90 at. % Cu hergestellt, da für diesen Zusammensetzungsbereich von den $\text{Fe}_{100-x}\text{Pd}_x$ -Schichten die besten magnetischen Eigenschaften erwartet werden. In diesem Abschnitt der Arbeit wird zuerst das Wachstum der Zwischenschichten untersucht und daher folgendes Schichtsystem charakterisiert: 102 mm Si-Wafer/5 nm Cu/10 nm Pd/ 50 nm $\text{Cu}_{100-x}\text{Au}_x$ mit $x = 10 - 50$.

Um die Zielzusammensetzung zu überprüfen, wurde an gezielt ausgewählten Proben die Zusammensetzung mittels Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie (RRS) bestimmt^b. Mit dieser Methode kann die oberflächennahe Zusammensetzung dünner Schichten (hier der Cu-Au-Schicht) quantitativ und tiefenabhängig bestimmt werden. In Abb. 6.2 sind die Spektren für zwei Extremfälle (höchster und niedrigster Cu-Gehalt) gezeigt. Dabei ist das gemessene Spektrum (schwarz) einem simulierten (rot) gegenübergestellt. Das simulierte Gesamtspektrum setzt sich aus den Reflexen der Elemente zusammen (grün: Pd, blau: Cu, orange: Au).

Für beide Proben ($\text{Cu}_{91}\text{Au}_9$ und $\text{Cu}_{56}\text{Au}_{44}$) wird bei Kanälen unter 520 (nicht gezeigt) eine Intensität des Si-Substrats gemessen, wobei die Kanäle proportional zur Energie der rückgestreuten Ionen sind. Zwischen 790 und 820 wird eine Intensität der Pd-Pufferschicht beobachtet. Für beide Schichten weisen die Intensitäten von Si und Pd die gleiche Zählrate und Breite auf, da sowohl das Si-Substrat als auch die Dicke der Pd-Pufferschicht für beide Proben gleich sind. Die Intensität zwischen 850 und 930 entsteht durch das Au in der Cu-Au-Schicht. Für Cu treten zwei Intensitäten zwischen 700 und 770 auf. Die Intensität bei höheren Kanälen kommt von der Cu-Au-Schicht an der Oberfläche. Die Intensität an der linken Schulter bei etwas niedrigeren Kanälen entsteht durch die Cu-Adhäsionsschicht an der Grenzfläche zum Si-Substrat. Das Verhältnis der Zählraten von der rechten Cu-Intensität zur Au-Intensität bestimmt die Zusammensetzung

^bDie RRS-Messungen wurden von R. Heller durchgeführt.

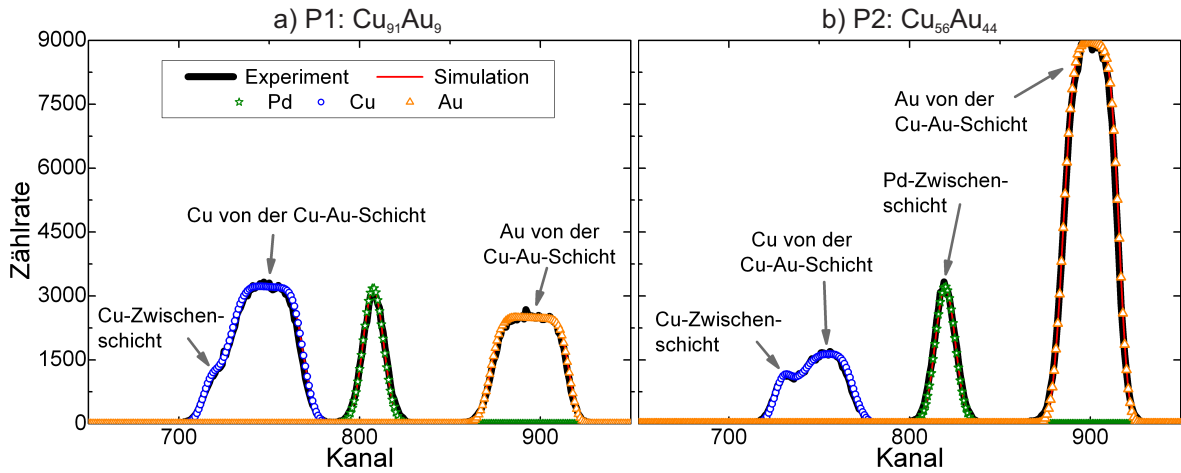


Abbildung 6.2: Vergleich der RRS-Spektra für verschiedene Cu-Gehalte: a) 91 at.% und b) 56 at.%. Die gemessenen Spektren (schwarz) sind simulierte Spektren gegenübergestellt (rot). Die Intensitäten der Elemente sind farbkodiert dargestellt. Die Kanäle sind proportional zur Energie der rückgestreuten Ionen.

$\text{Cu}_{100-x}\text{Au}_x$. Diese ergeben für die Waferseite nahe am Cu-Target (genannt Waferkante) eine Zusammensetzung von $\text{Cu}_{91}\text{Au}_9$ und für die Seite nahe am Au-Target $\text{Cu}_{56}\text{Au}_{44}$.

Zusätzlich zu RRS wird eine EDS-Kartierung aller 301 Einzelproben auf dem Si-Wafer durchgeführt (Abb. 6.3). Mit dieser Methode kann der komplette Wafer innerhalb weniger Stunden komplett vermessen werden. Die EDS-Kartierung zeigt einen großen Cu-Gradienten von der Waferkante hin zur gegenüberliegenden Seite. Da die Tiefenauflösung bei der EDS-Messung bis zu $2\text{ }\mu\text{m}$ beträgt, ergeben sich zusätzlich Einflüsse durch die darunter liegenden Cu- und Pd-Schichten und durch das Substrat. Im Vergleich mit den RRS-Messungen zeigt sich, dass der Cu-Gehalt bei allen EDS-Messungen als zu gering bestimmt wurde (Abb. 6.3a). Diese Verschiebung ist jedoch für alle Punkte konstant. Mit dieser Korrektur kann die wahre Zusammensetzung für alle Einzelproben in einer farbkodierten Kartierung angegeben werden (Abb. 6.3b und c).

Um die Struktur und die Gitterparameter von Cu-Au zu bestimmen, sind θ - 2θ -Messungen in Bragg-Brentano-Geometrie an allen 301 Einzelproben durchgeführt wurden. In Abb. 6.4 sind die Röntgendiffraktogramme für den Cu-Au-Gradienten (Pfeil aus Abb. 6.3b) zu sehen. Die Reflexpositionen der Elemente sind durch Linien gekennzeichnet. Der $\{002\}_{\text{Au}}$ -Reflex liegt bei einem 2θ von $52,1^\circ$ und der $\{002\}_{\text{Cu}}$ -Reflex bei $2\theta = 59,3^\circ$. Die Röntgendiffraktogramme zeigen mit ansteigendem Cu-Gehalt eine Verschiebung des $\{002\}_{\text{Cu-Au}}$ -Reflexes von kleineren zu höheren 2θ -Werten innerhalb der Grenzen von Au und Cu. Diese Verschiebung ist auch beim $\{111\}_{\text{Cu-Au}}$ -Reflex zu sehen, jedoch ist die Intensität des $\{111\}_{\text{Cu-Au}}$ sehr gering bzw. tritt teilweise nicht auf. Über das Verhältnis I_{002}/I_{111} kann eine qualitative Aussage über die Textur der

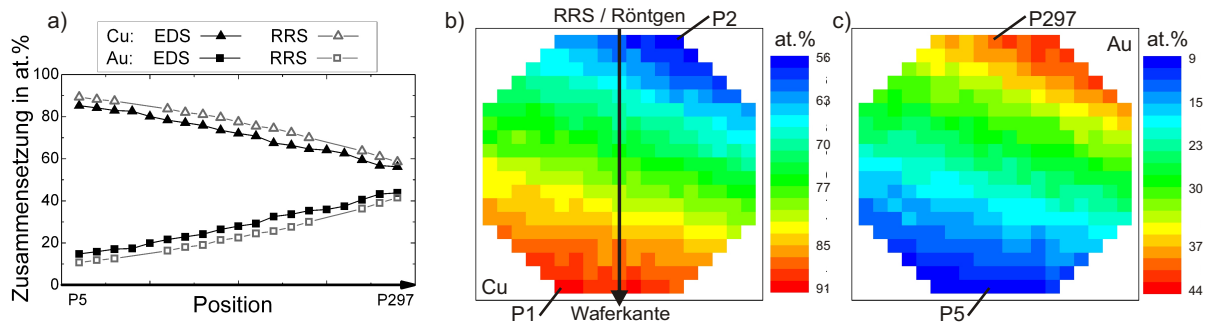


Abbildung 6.3: Vergleich der RRS und EDS-Messungen, wobei die EDS-Messungen den Cu-Gehalt stets zu gering bewerten (a). Mittels RRS normierte EDS-Mappe des kompletten 102 mm Wafers. Der Cu- (b) und der Au-Gehalt (c) sind farbkodiert. Der Cu-Gehalt variiert von 56 (oben rechts) bis zu 91 at.% (links unten).

Schicht getroffen werden. Für Polykristalle beträgt das I_{002}/I_{111} -Verhältnis etwas weniger als 1:2. Je höher das I_{002}/I_{111} -Verhältnis, umso mehr Anteile wachsen mit der gewünschten (002)-Orientierung auf. Das schlechteste Intensitätsverhältnis von 4:1 wird in einem Konzentrationsbereich um 75 at.% Cu beobachtet. Für diese Zusammensetzung ist im Cu-Au-Phasendiagramm die geordnete $L1_2$ -Phase Cu_3Au stabil, was anscheinend die Bildung einer ungeordneten Struktur mit einer (002)-Vorzugsorientierung behindern kann.

Um die Textur der Cu-Au-Schicht zu überprüfen, wurden $\{111\}_{\text{kfz}}$ -Polfiguren gemessen. Das Si-Substrat dient als absolutes Referenzsystem. Abb. 6.5 zeigt zwei $\{111\}_{\text{kfz}}$ -Polfiguren für zufällig ausgewählte Einzelproben entlang des Cu-Au-Gradienten (Pfeil in Abb. 6.3), eine Einzelprobe mit 62 at.% Cu (a) und eine mit 86 at.% Cu (b). Die [100]- und [010]-Kanten des Si-Substrats haben einen Winkel von 45° zum Bildrand. Die vier Pole bei einem Kippwinkel von $\Psi = 54^\circ$ und einem Drehwinkel von $\Phi = n \cdot 45^\circ$ entstehen vom epitaktisch gewachsenen Teil der Cu-Au-Schicht. Diese Untersuchungen bestätigen die Annahme aus den θ - 2θ -Messungen, dass eine der $\langle 100 \rangle$ -Achsen senkrecht zur Schichtebene liegt, und die anderen beiden Achsen in der Schichtebene in einem Winkel von 45° bezogen auf die a -Achse des Si-Substrats angeordnet sind. Damit kann folgende Orientierungsbeziehung zwischen der Cu-Au-Einheitszelle und dem Si-Substrat angegeben werden:

$$\text{Si}(001)[100] \parallel \text{Cu-Au}_{\text{kfz}}(001)[110]$$

Die zusätzlichen Intensitäten in den gemessenen Polfiguren kommen nicht vom epitaktisch gewachsenen Cu-Au. Mit Polfigursimulationen (siehe dazu Abs. 5.1.2) können diese Intensitäten Zwillingen vom $\{111\}_{\text{kfz}}\langle 11\bar{2} \rangle_{\text{kfz}}$ kfz -Typ zugeordnet werden. Hohe elastische Spannungen während des Schichtwachstums können eine Ursache für die Bildung dieser kfz -Typ Wachstumswillinge sein. Die Intensität der Zwillingpole beträgt weniger als 1/5 der Intensität der epitaktisch

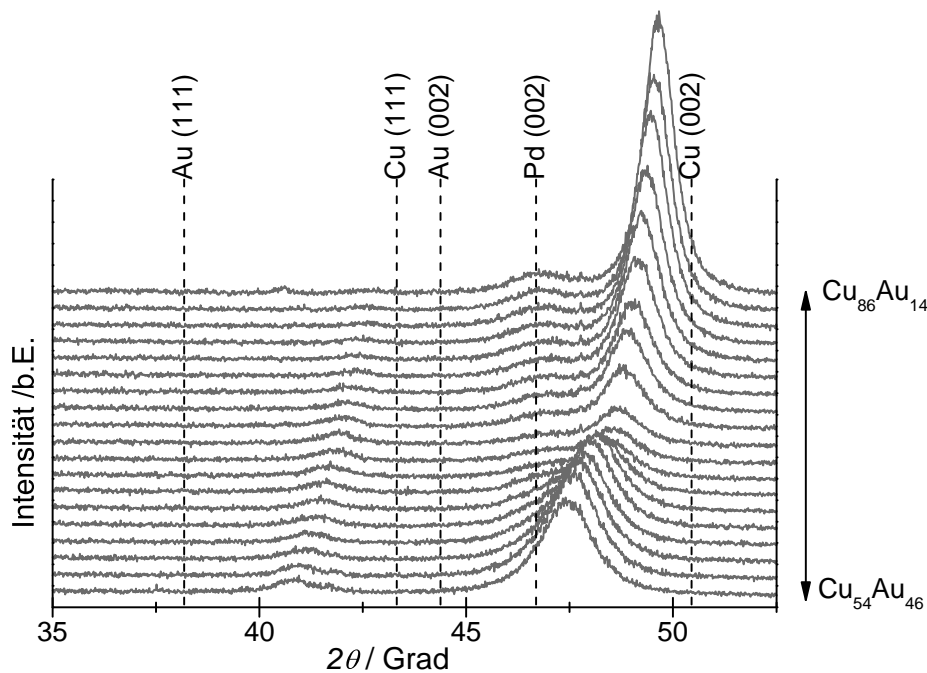


Abbildung 6.4: Röntgendiffraktogramme (Cu- K_{α} -Strahlung) entlang des Cu-Au Gradienten, der in Abb. 6.3 durch einen Pfeil gekennzeichnet ist. Die Reflexpositionen der Elemente sind durch Linien gekennzeichnet. Für alle Zusammensetzungen ist der $\{002\}$ -Reflex der Pd-Zwischenschicht schwach zu sehen. Der $\{002\}$ -Reflex der Cu-Au-Schicht ist sehr viel stärker als der $\{111\}$ -Reflex. Mit steigendem Cu-Gehalt verschiebt sich der $\{002\}$ -Reflex zu höheren 2θ -Werten, näher an den theoretischen Wert für reines Cu.

gewachsenen $\{111\}_{\text{kfz}}$ -Pole. Daher kann man annehmen, dass Cu-Au größtenteils epitaktisch und ungestört aufwächst. AKM-Messungen zeigen eine glatte Oberfläche ohne Zwillinge, die für weiteres epitaktisches Schichtwachstum von Vorteil ist. Für die Cu-reichen Einzelproben ist die Rauheit allgemein sehr niedrig. Mit steigendem Au-Gehalt nimmt die Rauheit leicht zu. Für $\text{Cu}_{86}\text{Au}_{14}$ beträgt $R_q = 0,5 \text{ nm}$ und für $\text{Cu}_{45}\text{Au}_{55}$ $R_q = 1,1 \text{ nm}$. Dieser Trend stimmt mit Untersuchungen an Schichten aus reinem Cu bzw. Au überein. R_q beträgt für Cu-Schichten $\leq 1 \text{ nm}$. Au-Schichten neigen dagegen zu Insel- oder Terrassenwachstum. Es bilden sich bis zu 4 nm hohen Stufen. In TEM-Aufnahmen von Bechtold u. a.⁷ ist die raue Grenzfläche zwischen der Au-Zwischenschicht und der $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schicht deutlich zu sehen.

Der Gitterparameter a_{kfz} der Cu-Au-Schicht wird aus der Position des $\{002\}$ -Reflexes aus den θ - 2θ -Messungen berechnet. In Abb. 6.6 ist der Gitterparameter in Abhängigkeit vom Cu-Gehalt für die Proben entlang des Pfeils in Abb. 6.3 aufgetragen^c. Mit steigender Cu-Konzentration verringert sich a_{kfz} der Cu-Au-Schicht (Vierecke). Dieser Trend stimmt sehr gut mit dem Ver-

^cDie Gitterparameter aller Einzelproben sind in Anhang D dargestellt.

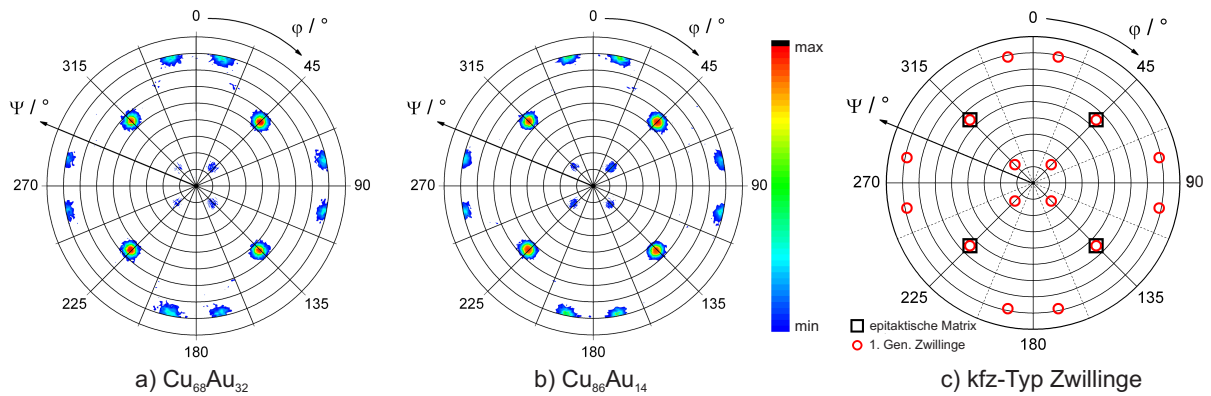


Abbildung 6.5: $\{111\}_{\text{kfz}}$ -Polfiguren der $\text{Cu}_{68}\text{Au}_{32}$ (a) und der $\text{Cu}_{86}\text{Au}_{14}$ -Schichten (b) im Vergleich mit einer simulierten Polfigur für $\{111\}_{\text{kfz}}\langle 11\bar{2} \rangle_{\text{kfz}}$ -Wachstumswillinge (c). Die Pole bei $\Phi = n \cdot 45^\circ$ und $\Psi = 54^\circ$ entstehen durch die epitaktische Matrix; die zusätzlichen Intensitäten kommen von kfz -Typ Zwillingen. Die $[100]$ - und $[010]$ -Kanten des Si-Substrats haben einen Winkel von 45° zum Bildrand.

halten von abgeschreckten, polykristallinen Cu-Au-Massivproben überein (Kreise).¹⁵⁴ Für beide Serien, Schichten und Massivproben, wird eine positive Abweichung von der Vegard'schen Regel beobachtet.^{98,154} Für den Bereich von $\text{Cu}_{91}\text{Au}_9$ bis $\text{Cu}_{56}\text{Au}_{44}$ können Schichten mit einem Gitterparameter in Bereich von 0,365 nm bis 0,385 nm hergestellt werden.

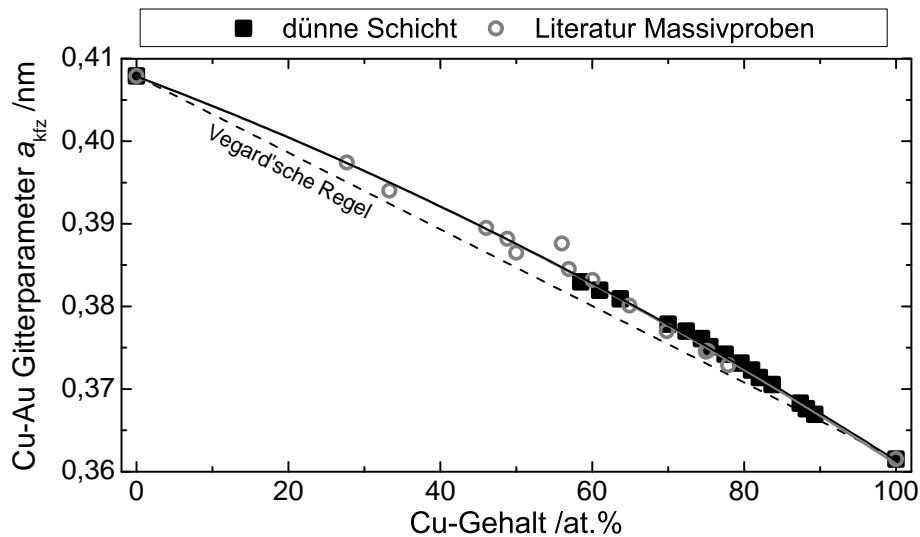


Abbildung 6.6: Die gemessenen Gitterparameter a_{kfz} der ungeordneten Cu-Au-Schichten stimmen sehr gut mit Literaturwerten von abgeschreckten Massivproben¹⁵⁴ überein.

6.1.2 Zusammensetzungsgradient der Fe-Pd-Funktionsschicht

Auf der Cu-Au-Zwischenschicht wird anschließend die Fe-Pd-Funktionsschicht bei Raumtemperatur abgeschieden, um die ungeordnete Struktur zu stabilisieren. Für die Fe-Pd-Schicht wird wieder eine Gradientenschicht verwendet, wobei der Gradient um 90° gedreht zum Cu-Au-Gradienten ist. RRS-Messungen an ausgewählten Proben sind in Abb. D.2 im Anhang zu finden. Die Intensitäten der einzelnen Elemente und Schichten sind trotz Überlagerungen aufgrund des Viellagensystems gut zu erkennen. Ein Vergleich mit den EDS-Messungen zeigt, dass der Fe-Gehalt in der EDS-Messung zu gering bestimmt wird. Diese Verschiebung ist jedoch für alle Proben konstant. In Abb. 6.7 sind mittels RRS normierte EDS-Mappen aller 301 Einzelproben zu sehen. Es ergeben sich Zusammensetzungsgradienten von 48 bis 88 at.% Fe.

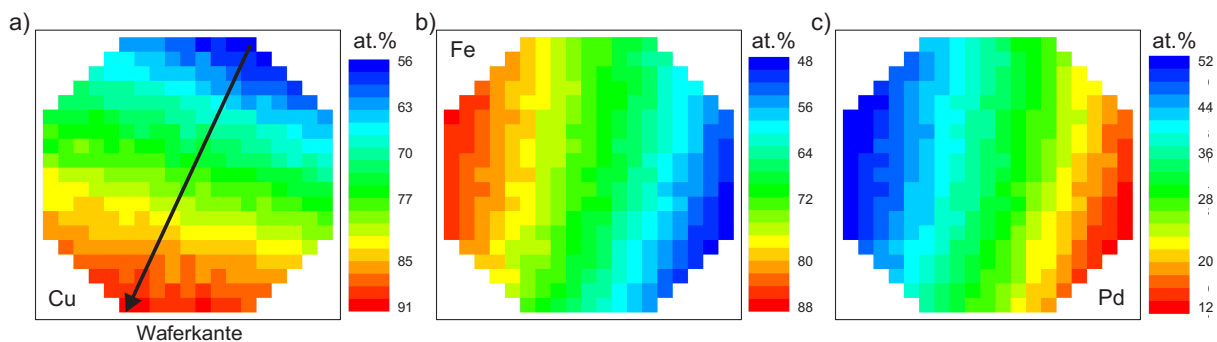


Abbildung 6.7: Mittels RRS normierte EDS-Mappen aller Einzelproben auf dem 102 mm Si-Wafer: a) Cu-Gehalt der Cu-Au-Zwischenschicht, b) Fe-Gehalt und c) Pd-Gehalt der Fe-Pd-Funktionsschicht.

Kristallstruktur

An allen 301 Einzelproben sind θ - 2θ -Messungen in Bragg-Brentano-Geometrie durchgeführt worden. In Abb. 6.8 sind die Röntgendiffraktogramme entlang des Cu-Au-Gradienten für eine weitestgehend konstante $\text{Fe}_{73}\text{Pd}_{27}$ -Zusammensetzung zu sehen (Pfeil aus Abb. 6.7a). Die Reflexpositionen der Reinelemente und einige charakteristische für ungeordnetes $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ sind durch Linien gekennzeichnet. Wie bei den Röntgendiffraktogrammen der Cu-Au-Zwischenschicht verschiebt sich der $\{002\}_{\text{Cu-Au}}$ -Reflex von kleineren zu höheren 2θ -Werten innerhalb der Grenzen von Au und Cu. Der $\{111\}_{\text{Cu-Au}}$ -Reflex wird nicht beobachtet. Für alle Zusammensetzungen ist der $\{002\}$ -Reflex der Pd-Zwischenschicht schwach zu sehen.

Für die Fe-Pd-Schicht wird kein $\{002\}$ -Reflex beobachtet, der innerhalb der Grenzen des Bain-Pfades liegt. Das Fehlen dieses Reflexes kann mehrere Gründe haben. Zum einen kann Fe-Pd nanokristallin vorliegen. Zum anderen kann der Einfluss der Fe-Pd-Zusammensetzung

nicht komplett ausgeschlossen werden. Laut RRS beträgt die Zusammensetzung für die meisten gezeigten Proben $\text{Fe}_{73}\text{Pd}_{27}$, für die Fe-Pd-Schichten auf der Au-reichen Zwischenschicht beträgt der Fe-Gehalt nur 71 at.% Fe. Eine Variation der Zusammensetzung kann dazu führen, dass die $\{002\}$ -Reflexe leicht verschoben sind – was hier jedoch nicht auftritt. Untersuchungen zu der Abhängigkeit der Fe-Pd-Zusammensetzung in Abschnitt 5.3 zeigen, dass für verschiedene Pd-Gehalte der $\{111\}_{\text{kfz}}$ -Reflex unabhängig von der Zusammensetzung bei gleichen 2θ -Werten auftritt. Bei den hier gezeigten Fe-Pd-Schichten wird jedoch kein $\{111\}_{\text{kfz}}$ -Reflex beobachtet. Lediglich bei den $\text{Fe}_{73}\text{Pd}_{27}$ -Schichten auf Zwischenschichten mit hohem Cu-Gehalt wird ein schwacher Reflex bei 2θ von $44,4^\circ$ beobachtet. Nahe diesem Wert wird der $\{110\}_{\text{krz}}$ -Reflex von Fe erwartet. Bei etwas geringeren 2θ -Werten liegt auch der $\{110\}_{\text{krz}}$ -Reflex von $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$, wobei die Reflexposition von der Fe-Pd-Zusammensetzungen abhängig ist.

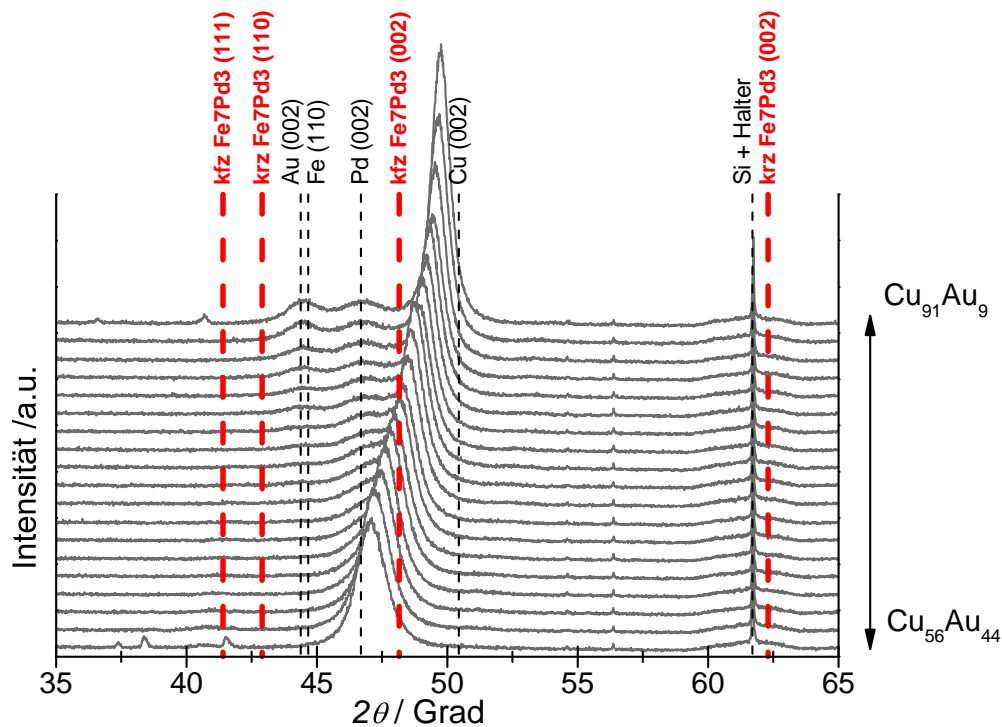


Abbildung 6.8: Röntgendiffraktogramme ($\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung) entlang des Cu-Au-Gradienten für eine weitestgehend konstante $\text{Fe}_{73}\text{Pd}_{27}$ -Zusammensetzung. Die Reflexpositionen der Elemente und einige charakteristische für ungeordnetes $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ sind durch Linien gekennzeichnet. Für alle Zusammensetzungen ist der $\{002\}$ -Reflex der Pd-Zwischenschicht schwach zu sehen. Mit steigendem Cu-Gehalt verschiebt sich der $\{002\}_{\text{Cu-Au}}$ -Reflex näher an den theoretischen Wert für reines Cu.

Um die lokale Struktur genauer zu bestimmen, wurden TEM-Untersuchungen durchgeführt^d. Aus den hochauflösenden Hellfeldaufnahmen einer 40 nm $\text{Fe}_{73}\text{Pd}_{27}$ -Schicht auf einer $\text{Cu}_{56}\text{Au}_{44}$ -

^dDiese TEM-Untersuchung wurde von D. Pohl durchgeführt.

Zwischenschicht wurden mittels der schnellen Fouriertransformation unterschiedliche Bereiche untersucht, die durch Vierecke in Abb. 6.9 gekennzeichnet sind. In den TEM-Untersuchungen ist ein mehrstufiger Relaxationsmechanismus zu erkennen. Die FFT-Bilder zeigen, dass Cu-Au mit einer ungeordneten kfz -Struktur epitaktisch aufwächst. Fe-Pd wächst an der Grenzfläche zur Cu-Au-Zwischenschicht epitaktisch und tetragonal verzerrt auf.

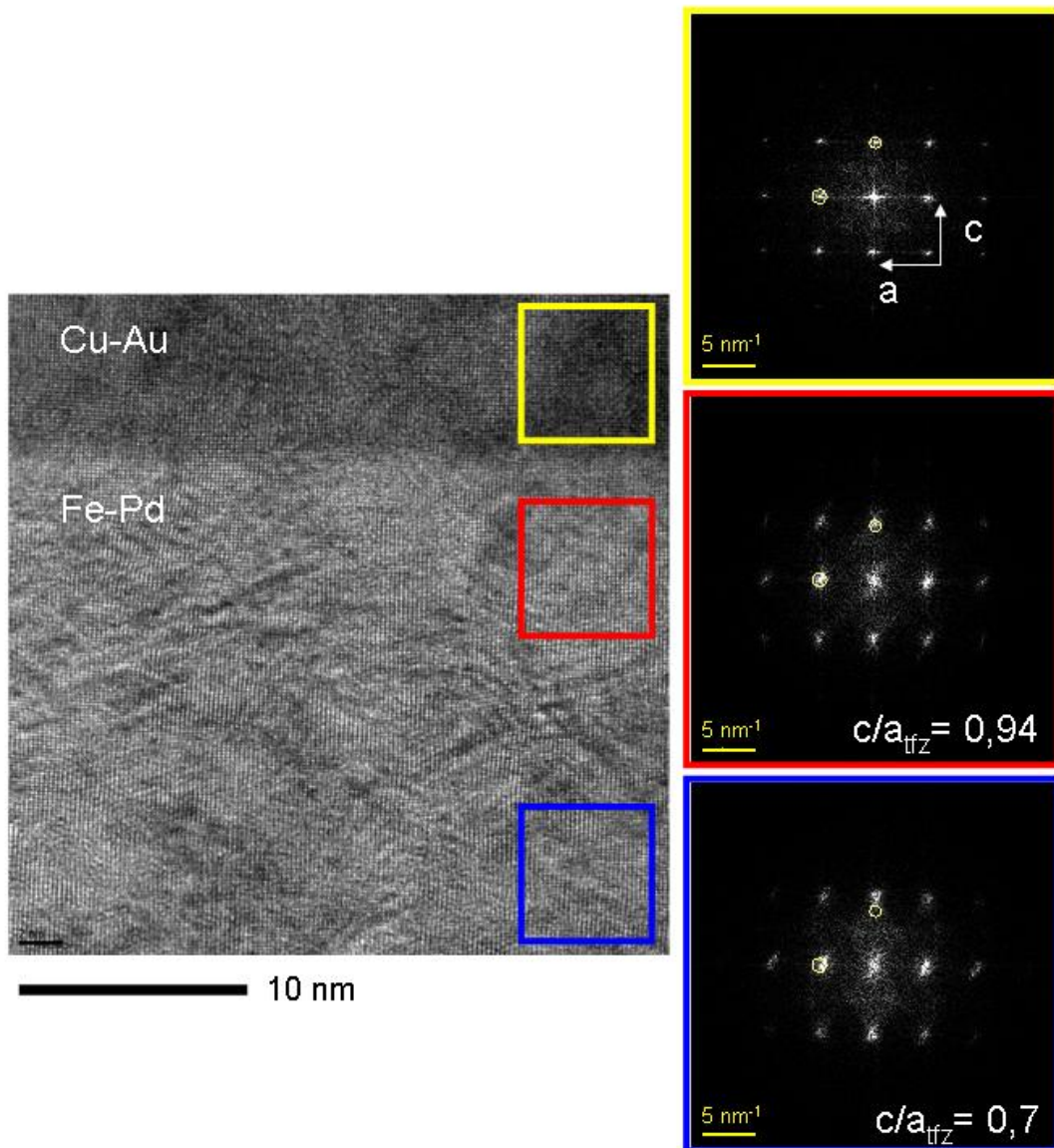


Abbildung 6.9: Links: Hellfeld-Abbildung einer 40 nm $\text{Fe}_{73}\text{Pd}_{27}$ -Schicht auf einer $\text{Cu}_{56}\text{Au}_{44}$ -Zwischenschicht. Die Bereiche für die FFT sind durch Vierecke gekennzeichnet ([010]-Zonenachse). Ab einer Dicke von ca. 20 nm fängt Fe-Pd teilweise an zu relaxieren. Die tetragonale Verzerrung verändert sich von $c/a|_{\text{tfz}} = 0,94$ für eine tfz -Struktur hin zu $c/a|_{\text{tfz}} = 0,7$ für eine krz -Struktur.

Dies wird deutlich, wenn man die Reflexpositionen mit denen von Cu-Au vergleicht. Diese sind visuell durch kleine Kreise in allen FFT-Bildern dargestellt. Der Gitterparameter von Fe-Pd in der Schichtebene a_{tfz} stimmt gut mit dem Gitterparameter von Cu-Au überein (Reflex im Kreis). Der senkrechte Gitterparameter c_{tfz} ist kleiner als a_{tfz} (Reflex oberhalb des Kreises). Die tetragonale Verzerrung beträgt $c/a|_{\text{tfz}} = 0,94$ und deckt sich mit den Ergebnissen an Einzelproben aus Abschnitt 4.1.1. Mit größer werdender Schichtdicke relaxiert die Fe-Pd-Einheitszelle zu einer krz -Struktur ($c/a|_{\text{tfz}} = 0,7$). In den FFT-Bildern ist dies durch eine weitere Verschiebung des Reflexes zu erkennen. Für alle tetragonalen Verzerrungen bleibt die Ausrichtung der c -Achse erhalten ($\text{Si}(001) \parallel \text{Cu-Au}(001) \parallel \text{Fe-Pd}(001)$).

Nahe der Schichtoberfläche gibt es Bereiche in der TEM-Probe, die ein anderes Muster in den FFT-Bildern zeigen (Abb. 6.10). Unter der Annahme, dass immer noch die gleiche Zonenachse vorliegt, ist Fe-Pd krz ($c/a|_{\text{tfz}} = 0,7$). Die Streifen zwischen den Reflexen entstehen durch das endliche Bild im FFT-Prozess und durch Überlagerung mehrerer Körner. Diese Überlagerung führt zu Moiré-Mustern in der Hellfeld-Abbildung, wie sie durch parallele Linien in der rechten unteren Ecke erkennbar sind. Weiter werden schwache Reflexe zwischen den Hauptreflexen beobachtet (Beispiel durch Pfeil in Abb. 6.10 gekennzeichnet). Mittels Rücktransformation und FFT von einzelnen Bildausschnitten kann ausgeschlossen werden, dass die zusätzlichen Reflexe von Bereichen mit den parallelen Linien, wie z. B. im unteren rechten Bildrand, kommen. Ein Grund für die zusätzlichen Reflexe könnte die Bildung von Nanozwillingen sein. Es kann aber nicht ausgeschlossen werden, dass ein weiteres Korn hinter dem sichtbaren Korn liegt. Die TEM-Untersuchungen ergeben, dass alle Körner mit einer (001)-Vorzugsorientierung bezogen auf das Substrat aufgewachsen sind.

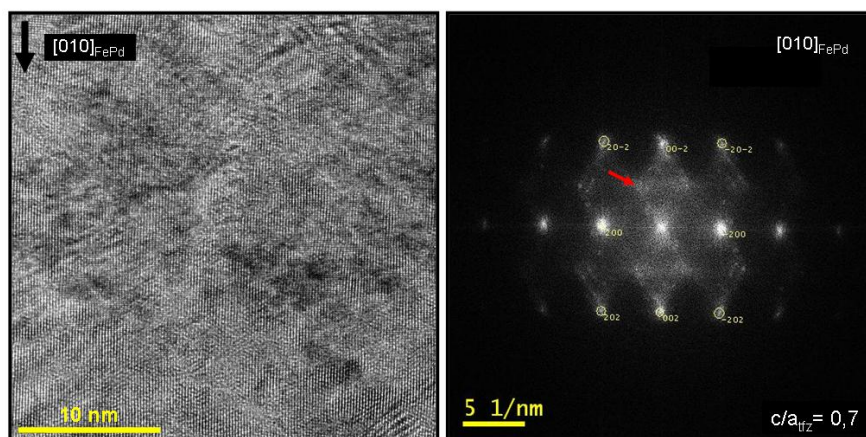


Abbildung 6.10: Links Hellfeld-Abbildung der 40 nm $\text{Fe}_{73}\text{Pd}_{27}$ -Schicht nahe der Oberfläche, rechts dazugehöriges FFT-Bild. An der Oberfläche relaxiert Fe-Pd zu einer krz -Struktur. In den FFT-Bildern sind zusätzliche Reflexe erkennbar (Pfeil).

Magnetische Eigenschaften

In Abhängigkeit vom Gitterparameter in der Schichtebene bzw. dem Fe-Gehalt der Funktionsschicht können die magnetischen Eigenschaften bestimmt werden. Da die Messungen von 301 Einzelproben im Probenvibrationsmagnetometer mit einem sehr großen Zeitaufwand verbunden wäre, wird für die magnetische Charakterisierung ein automatisiertes Messverfahren mit dem magneto-optischen Kerr-Effekt (MOKE) verwendet. Gerätebedingt kann derzeit nur in der longitudinalen Konfiguration gemessen werden, d. h. die Magnetisierungsrichtung liegt parallel zur Einfallsebene des Lichtes und die Polarisationssebene ist parallel zur Einfallsebene. Damit können die magnetischen Eigenschaften in der Schichtebene bestimmt werden. Da der Wafer bezüglich der Einfallsebene gedreht werden kann, kann auch richtungsabhängig gemessen werden.

In Abb. 6.11 sind für drei Proben die MOKE-Hysteresekurven entlang der $[100]_{\text{tfz}}$ - (durchgezogene Linie) und $[110]_{\text{tfz}}$ -Richtungen (gestrichelte Linie) gezeigt. Die normierte Darstellung ermöglicht einen besseren Vergleich der Kurven. Die drei Proben haben die gleiche Zusammensetzung um $\text{Fe}_{73}\text{Pd}_{27}$, aber unterschiedliche Gitterparameter in der Schichtebene (Cu-Au-Gradient entlang des Pfeils in Abb. 6.7). Mit steigendem Gitterparameter in der Schichtebene a_{tfz} ändert sich das Magnetisierungsverhalten und die Fläche zwischen beiden Richtungen. Für $a_{\text{tfz}} = 0,363 \text{ nm}$ liegt die leichte Achse entlang der $[110]_{\text{tfz}}$ -Richtung und die schwerere entlang der $[100]_{\text{tfz}}$ -Richtung. Für größere Gitterparameter ($a_{\text{tfz}} = 0,386 \text{ nm}$) ist der Unterschied zwischen beiden Richtungen gering. Da bei der Probe mit $a_{\text{tfz}} = 0,386 \text{ nm}$ kaum ein Unterschied zwischen beiden Richtungen zu sehen ist, liegt es nahe, dass ein Großteil der Schicht mit einer kubischen Struktur aufgewachsen ist.

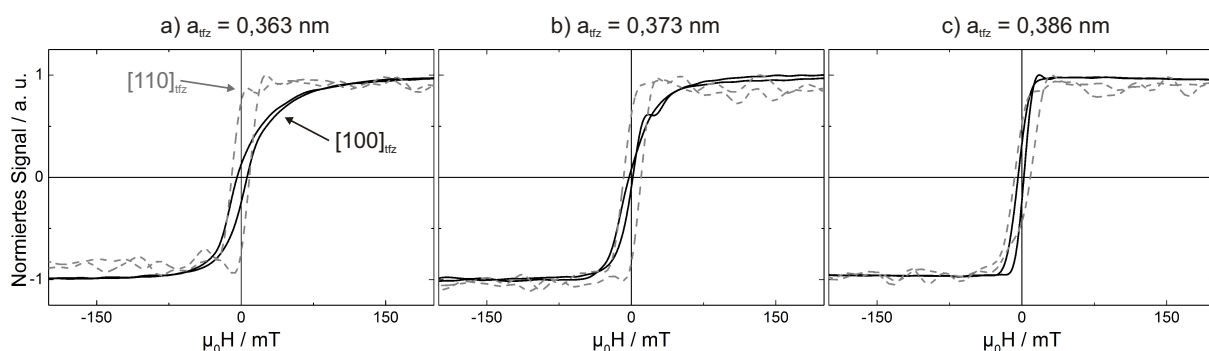


Abbildung 6.11: In der Schichtebene gemessene MOKE-Hysteresekurven entlang der $[100]_{\text{tfz}}$ - (durchgezogene Linie) und $[110]_{\text{tfz}}$ -Richtungen (gestrichelte Linie) der Fe-Pd Einheitszelle. Zum besseren Vergleich wurden die Hysteresekurven auf eins normiert.

Die Fläche zwischen den gemittelten $[100]_{\text{tfz}}$ - und $[110]_{\text{tfz}}$ -Kurven repräsentiert die magnetische Anisotropiekonstante K_3 . Aufgrund des teilweise starken Rauschens kann K_3 nicht absolut bestimmt werden. Qualitativ ist festzustellen, dass K_3 positive Werte einnimmt und mit größer werdendem a_{tfz} abnimmt. Dieses Verhalten weist Unterschiede im Vergleich zu den Proben auf Reinelementen auf (Abs. 4.4). Für eine $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schicht auf Ir ($c/a|_{\text{tfz}} = 0,94$, $a_{\text{tfz}} = 0,382$) liegt die leichte Achse entlang der $[100]_{\text{tfz}}$ -Richtung und K_3 ist negativ. Bei den Fe-Pd-Schichten auf Element-Zwischenschichten bleibt K_3 auch negativ, erst bei Verzerrungen $c/a|_{\text{tfz}} < 0,8$ nahe der krz -Struktur ändert sich das Vorzeichen.

Die positiven Werte für K_3 der hier gezeigten Schichten deuten daher auf eine krz -Struktur hin. Die TEM-Untersuchungen (Abb. 6.9) an einer 40 nm $\text{Fe}_{73}\text{Pd}_{27}$ -Schicht auf einer $\text{Cu}_{56}\text{Au}_{44}$ -Zwischenschicht bestätigen diese Annahme. Die Strukturuntersuchungen zeigen, dass die Fe-Pd-Schichten nahe der Oberfläche zu einer krz -Struktur relaxieren. Da die MOKE-Messungen oberflächensensitiv sind, tragen die krz -Struktur größtenteils und das tfz -verzerrte Fe-Pd nur schwach zum Signal bei. Die krz -Struktur hat eine magnetokristalline Anisotropie K_3 , die gegen Null geht und somit zu keinem Unterschied führt.

Indirekte Aussagen zur magnetischen Anisotropie ermöglichen das Verhältnis aus Remanenz-zu-Sättigung (M_R/M_S) und das Sättigungsfeld $\mu_0 H_S$, da diese Größen sowohl vom Gefüge als auch von der magnetische Anisotropiekonstante K_u abhängen. Damit kann die Abhängigkeit vom Gitterparameter für mehrere Proben untersucht werden. In Abb. 6.12 ist das Remanenz-zu-Sättigungs-Verhältnis für eine Zusammensetzung von $\text{Fe}_{73}\text{Pd}_{27}$ als Funktion des Gitterparameters in der Schichtebene a_{tfz} entlang des Cu-Au-Gradienten dargestellt (Pfeil in Abb. 6.7). Die Vierecke repräsentieren die Ergebnisse entlang der $[100]_{\text{tfz}}$ -Richtung (parallel zur Waferkante) und die Kreise die Ergebnisse entlang der $[110]_{\text{tfz}}$ -Richtung (45° zur Waferkante). Mit ansteigendem a_{tfz} nimmt M_R/M_S entlang beiden Richtungen ab, wobei M_R/M_S entlang der $[110]_{\text{tfz}}$ -Richtung deutlich größer ist als entlang der $[100]_{\text{tfz}}$ -Richtung. Der Unterschied entlang beider Richtungen bleibt konstant. Die Fläche zwischen den $[100]_{\text{tfz}}$ - und $[110]_{\text{tfz}}$ -Hysteresekurven in Abb. 6.11 ändert sich jedoch, und somit auch die magnetische Anisotropie in der Schichtebene. Das M_R/M_S -Verhältnis spiegelt diese Änderung nicht wieder. Das defektreiche Gefüge beeinflusst M_R/M_S stärker.

Für beide Richtungen ist auch $\mu_0 H_S$ bestimmt worden^e. Entlang der $[110]_{\text{tfz}}$ -Richtung ist $\mu_0 H_S$ relativ unabhängig vom Gitterparameter a_{tfz} , dagegen zeigt $\mu_0 H_S$ entlang der $[100]_{\text{tfz}}$ -Richtung mit größer werdendem a_{tfz} einen starken Abfall von ca. 80 mT auf unter 20 mT. Die $\mu_0 H_S$ -

^eDa einige Messkurven ein starkes Rausch-zu-Signal-Verhältnis haben, wurde $\mu_0 H_S$ vergleichend sowohl über die 2. Ableitung als auch mit dem 90 % Kriterium ermittelt. Der Fehler aus beiden Methoden ist kleiner als das Symbol in Abb. 6.13.

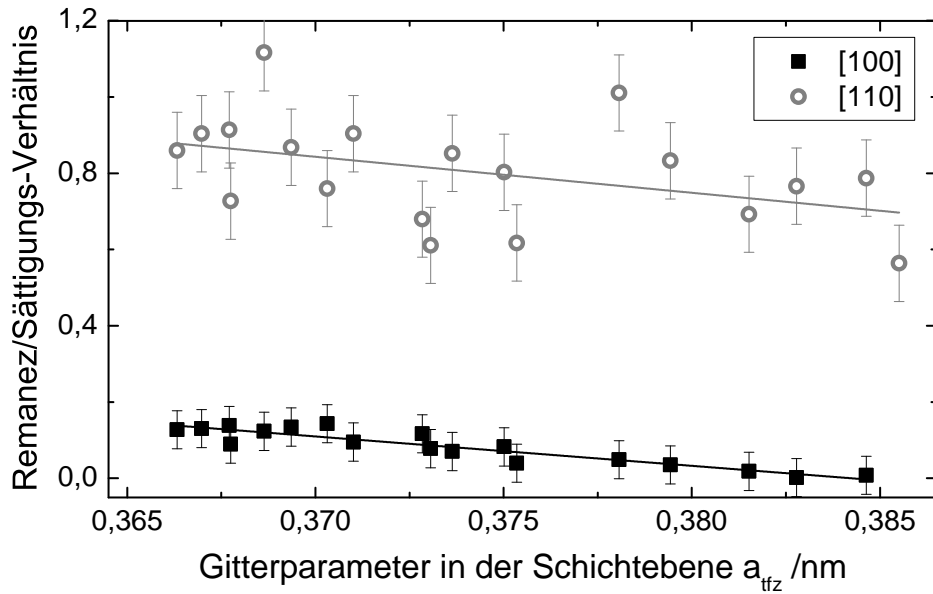


Abbildung 6.12: Remanenz-zu-Sättigungs-Verhältnis als Funktion des Gitterparameters in der Schichtebene (entlang des Cu-Au-Gradienten) für eine $\text{Fe}_{73}\text{Pd}_{27}$ -Zusammensetzung. Ergebnisse entlang der $[100]_{\text{tfz}}$ -Richtung sind durch Vierecke gekennzeichnet, Ergebnisse entlang der $[110]_{\text{tfz}}$ -Richtung durch Kreise.

Werte für kleinere a_{tfz} (und damit ein hoher Cu-Gehalt in der Cu-Au-Zwischenschicht) weichen stark vom $\mu_0 H_S$ der $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schichten auf Reinelementen ab (siehe extrinsische magnetische Eigenschaften in Abschn. 4.4.2). Auch $\text{Fe}_{100-x}\text{Pd}_x$ -Schichten mit verschiedenen Pd-Gehalten von Buschbeck u. a.¹⁰⁶ zeigen ein maximales $\mu_0 H_S$ von 37 mT. Nach einer Wärmebehandlung bilden die Schichten mit hohem Pd-Gehalt eine kfz -Struktur und haben ein sehr geringes $\mu_0 H_S$. Lediglich die Schichten mit 25 at.-%Pd und einer krz -Struktur zeigen Werte bis zu 40 mT.¹¹¹

Da die Abhängigkeit von $\mu_0 H_S$ eine Änderung der Anisotropie am besten beschreibt, werden auch die Ergebnisse der MOKE-Messungen für den Fe-Pd-Zusammensetzungsgradienten bei einem nahezu konstanten Gitterparameter der Cu-Au-Zwischenschicht ($a_{\text{tfz}} = 0,3705 - 0,3765 \text{ nm}$) damit charakterisiert. Für diesen Gitterparameter sollte an der Grenzfläche die tfz -Struktur in Fe-Pd stabilisiert werden. Erst über 70 at.-%Fe wird ein schwacher $\{110\}_{\text{krz}}$ -Reflex beobachtet (Anhang D). In Abb. 6.14 ist $\mu_0 H_S$ entlang der $[100]_{\text{tfz}}$ -Richtung in Abhängigkeit vom Fe-Gehalt aufgetragen. Bis zu einem Fe-Gehalt von 56 at.-% beträgt $\mu_0 H_S$ weniger als 20 mT. Ab 56 at.-% ist ein starker Anstieg zu erkennen. Ab 66 at.-%Fe ist $\mu_0 H_S$ mit 80 mT relativ konstant.

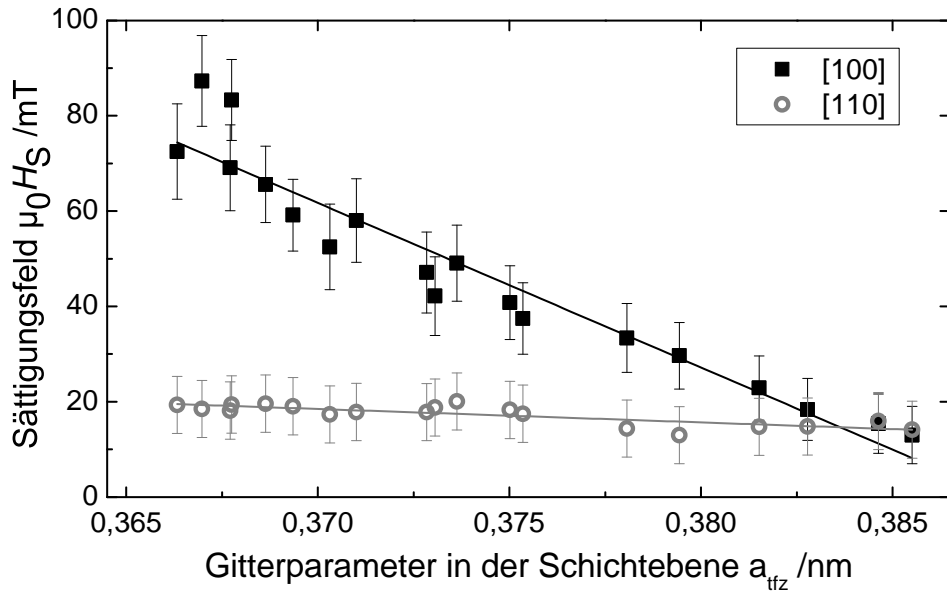


Abbildung 6.13: Sättigungsfeld $\mu_0 H_s$ als Funktion des Gitterparameters in der Schichtebene (entlang des Cu-Au-Gradienten) für eine $\text{Fe}_{73}\text{Pd}_{27}$ -Zusammensetzung. Ergebnisse entlang der $[100]_{\text{tfz}}$ -Richtung sind durch Vierecke gekennzeichnet, Ergebnisse entlang der $[110]_{\text{tfz}}$ -Richtung durch Kreise.

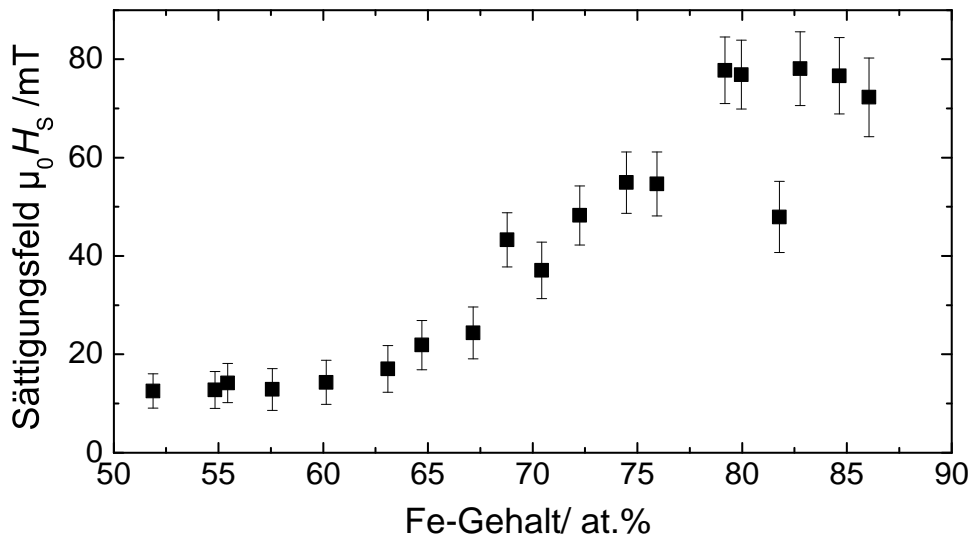


Abbildung 6.14: Sättigungsfeld $\mu_0 H_s$ als Funktion des Fe-Gehalts entlang der $[100]_{\text{tfz}}$ -Richtung für einen nahezu konstanten Gitterparameter der Cu-Au-Zwischenschicht ($a_{\text{tfz}} = 0,3705 - 0,3765 \text{ nm}$).

6.2 Herstellung von freien Schichten

Ein weiterer Vorteil von Cu-Au als Zwischenschicht ist das selektive Ätzverhalten. Cu kann mit einer Ammoniumperoxodisulfat-Lösung¹⁵⁵ (1 g Ammoniumperoxodisulfat : 10 ml H₂O) in wenigen Minuten entfernt werden und Au löst sich in einer Kaliumiodid-Iod-Lösung (KI-I₂) nach einer Zeit von ca. 36 h auf.¹¹³ Beide Ätzlösungen greifen Fe-Pd nicht an. Bei der Cu-Au-Zwischenschicht wurde die Probe abwechselnd in beide Lösungen gegeben und dazwischen mit destillierten Wasser gespült. Die entsprechende Ätzdauer variiert proportional zur Cu-Au-Zusammensetzung.

Für die hier gezeigten Ergebnisse wurden MgO-Substrate mit $10 \times 10 \text{ mm}^2$ oder $24 \times 10 \text{ mm}^2$ verwendet. Letztgenannte Probengröße würde sich z. B. für Zugversuche an abgelösten Schichten anbieten. Diese Proben wurden in der gleichen Kammer abgeschieden, wie die Proben aus Kap. 4. Die Parameter für die Abscheidung von Fe₇₀Pd₃₀ sind entsprechend den Ergebnissen aus Kap. 5 gewählt (geringer Druck und geringe Abscheiderate). Allgemein zeigt sich, dass Fe₇₀Pd₃₀ für verschiedene Cu-Au-Zusammensetzungen mit einer (002)_{tfz}-Orientierung aufwächst und zu ähnlichen tetragonalen Verzerrungen führt. Im Anhang D sind Röntgendiffraktogramme sowohl für Fe₇₀Pd₃₀-Schichten auf Cu_{100-x}Au_x-Zwischenschichten als auch auf Reinelementen vergleichend gegenüber gestellt.

In diesem Teil der Arbeit werden die Ergebnisse für Fe₇₀Pd₃₀-Schichten auf einer Cu₇₅Au₂₅-Zwischenschicht vorgestellt. Cu₇₅Au₂₅ wurde gewählt, da für diese Zusammensetzung mit einem Gitterparameter von $a_{\text{tfz}} = 0,375 \text{ nm}$ die kfz-Struktur in Fe₇₀Pd₃₀ stabilisiert werden soll. In Abb. 6.15 sind Röntgendiffraktogramme für die Cu₇₅Au₂₅-Zwischenschicht ohne Fe-Pd und von 50 nm und 2000 nm Fe₇₀Pd₃₀-Schichten auf Cu₇₅Au₂₅ abgebildet. Der {002}-Reflex von Cu₇₅Au₂₅ überlagert sich mit dem {002}_{kfz}-Reflex von Fe₇₀Pd₃₀ und es kann nicht zwischen beiden unterschieden werden. Andere Reflexe von Fe₇₀Pd₃₀ werden nicht beobachtet. Für die dicke Schicht wird keine Relaxation zu {002}_{krz} beobachtet. Ein verdeckter {101}_{tfz}-Reflex an der Stelle des MgO {002}-Reflexes kann nicht ausgeschlossen werden.

Um Aufschlüsse über die Textur der Schichten treffen zu können, wurden {111}_{tfz}-Polfiguren der Cu₇₅Au₂₅-Zwischenschicht und der 500 und 1000 nm Fe₇₀Pd₃₀-Funktionsschichten gemessen (Abb. 6.16). Die Zwischenschicht zeigt größtenteils epitaktisches Wachstum mit einem geringen Anteil von {111}_{tfz}{11 $\bar{2}$ }_{tfz}-Wachstumswillingen, wie auch das Cu-Au der kombinatorisch hergestellten Schichten (siehe Abb. 6.5). Die Orientierungsbeziehung zwischen Cu-Au und Substrat ist MgO(001)[100] || Cu₇₅Au₂₅-Zwischenschicht (001)[100]. Die {111}_{tfz}-Polfiguren von Fe₇₀Pd₃₀ zeigen, dass Fe₇₀Pd₃₀ nicht mit der erwarteten (002)_{kfz}-, sondern mit einer {110}_{krz}-Orientierung aufwächst. In der Mitte der Polfigur wird der {110}_{krz}-Reflex von Fe₇₀Pd₃₀ vom

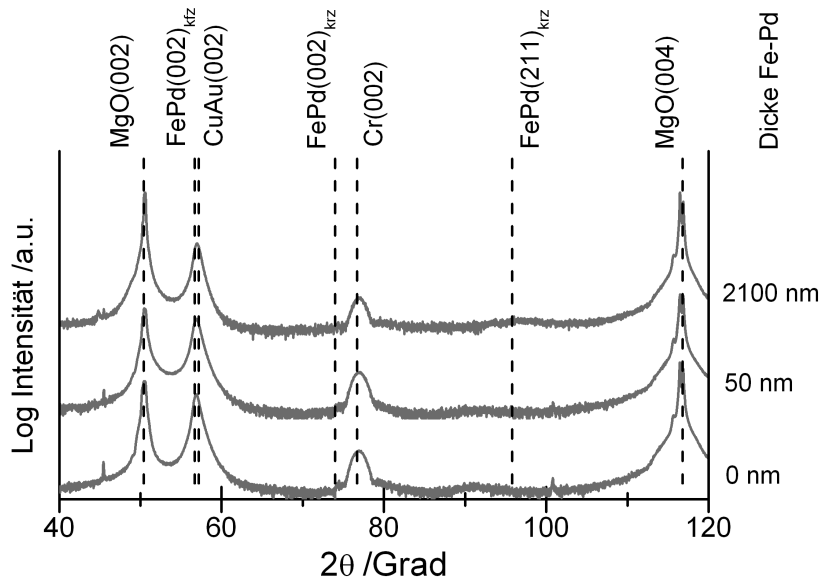


Abbildung 6.15: Röntgendiffraktogramme der $\text{Cu}_{75}\text{Au}_{25}$ -Zwischenschicht und von Zwischenschichten mit 50 nm und 2000 nm $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schichten. Der $\{002\}$ -Reflex von $\text{Cu}_{75}\text{Au}_{25}$ überlagert sich mit dem theoretischen $\{002\}_{\text{kfr}}$ -Reflex von $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$.²⁶

$\{002\}$ -Reflex des MgO-Substrats überlagert. Die große Verbreiterung bis $\Psi = 10^\circ$ deutet an, dass nicht nur das MgO-Substrat zur Intensität beiträgt. Weiter werden Intensitäten bei einem Kippwinkel von $\Psi = 60^\circ$ beobachtet, die in Φ -Richtung $\pm 20^\circ$ ausgedehnt sind. Diese sind ebenfalls der $\{110\}_{\text{kfr}}$ -Orientierung zuzuordnen. Dass diese Orientierung in den θ - 2θ -Messungen (Abb. 6.15) nicht zu sehen ist, liegt an der Reflexüberlagerung von $\{101\}_{\text{tr}}$ -Fe-Pd und $\{002\}$ -MgO. Ab Schichtdicken von 1000 nm verbreitert sich der Pol und die Intensität nimmt weiter ab, bis schließlich ein schwacher Ring bei $\Psi \approx 60^\circ$ einer $\{110\}_{\text{kfr}}$ -Fasertextur sichtbar wird. Der Reflex in der Mitte der Polfigur ändert sich nicht.

Für die Bestimmung der lokalen Struktur wurde Feinbereichsbeugung im TEM durchgeführt^f. Die Bereiche und die Größe für die Beugung sind durch Kreise in der Hellfeld-Abbildung gekennzeichnet (Abb. 6.17). Wie in den anderen TEM-Untersuchungen ist auch hier ein mehrstufiger Relaxationsmechanismus erkennbar. Im gelben Kreis sind die drei Beugungsmuster des MgO-Substrats, der dünnen Cr-Adhäsionsschicht und der $\text{Cu}_{75}\text{Au}_{25}$ -Zwischenschicht zu sehen und bestätigen die Orientierungsbeziehung aus den Texturmessungen. Auch die unterschiedlichen Gitterparameter von MgO und $\text{Cu}_{75}\text{Au}_{25}$ sind aufgrund der leicht verschiedenen Reflexpositionen zu erkennen (siehe Vergrößerung).

^fDiese TEM-Untersuchung wurde von C. Behler durchgeführt.

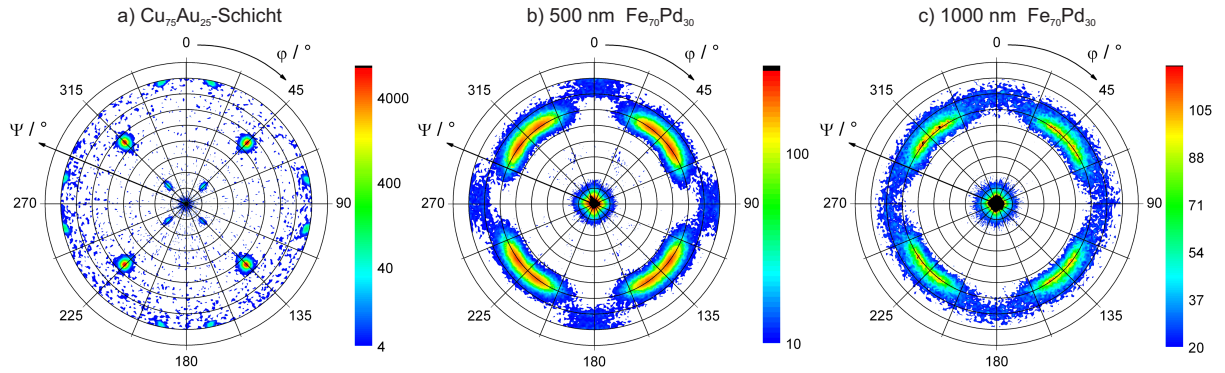


Abbildung 6.16: a) $\{111\}_{\text{tfz}}$ -Polfigur der $\text{Cu}_{75}\text{Au}_{25}$ -Zwischenschicht mit einem geringen Anteil an $\{111\}_{\text{tfz}}\langle 112 \rangle_{\text{tfz}}$ -Wachstumswillingen. $\{111\}_{\text{tfz}}$ -Polfiguren einer 500 nm (b) und einer 1000 nm $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schicht (c) auf $\text{Cu}_{75}\text{Au}_{25}$. In der Mitte der Polfigur wird der $\{110\}_{\text{krz}}$ -Reflex von $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ vom (002)-Reflex des MgO-Substrats überlagert. Die breite Intensität bei einem Kippwinkel von $\Psi = 60^\circ$ gehört Varianten mit einer $\{110\}_{\text{krz}}$ -Orientierung. Bei größerer Schichtdicke bildet sich eine $\{110\}_{\text{krz}}$ -Fasertextur. Die [100]- und [010]-Kanten des MgO-Substrats sind parallel zum Bildrand.

Nahe der Grenzfläche ist im Diffraktogramm von $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ (blauer Kreis) eine Überlagerung von drei Beugungsmustern zu sehen, die durch verschiedene Orientierungen entstehen. Die Zonenachsen sind im Bild angegeben. Alle Reflexe können einer krz -Struktur mit $a_{\text{krz}} = 0,2963 \text{ nm}$ (bzw. in tfz -Notation $a_{\text{tfz}} = 0,419 \text{ nm}$) zugeordnet werden. Einige Reflexe sind tiefgestellt mit einer Zonenachse indiziert und veranschaulichen, dass die einzelnen Reflexe zu unterschiedlichen Orientierungen gehören. Der ungebeugte (000)-Reflex des Elektronenstrahls und der (110)-Reflex von $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ sind nicht extra indiziert, da diese Bestandteil jedes Beugungsbildes sind – also allen drei Zonenachsen angehören. Alle drei Orientierungen haben den (110)-Reflex in [001]-Richtung gemeinsam und bestätigen somit die $\{110\}_{\text{krz}}$ -Orientierung der drei Körner. Da aber immer noch diskrete Reflexe gemessen werden, kann noch nicht von einer $\{110\}_{\text{krz}}$ -Fasertextur gesprochen werden. Diese Ergebnisse decken sich mit denen der Texturmessung. Für eine 500 nm $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schicht wird eine breite Intensität in Ψ und in Φ -Richtung beobachtet, jedoch noch kein durchgängiger Ring einer Fasertextur. Erst ab Dicken von 1000 nm ist ein Ring in der $\{111\}_{\text{tfz}}$ -Polfigur zu sehen.

TEM-Untersuchungen des oberflächennahen Schichtbereichs der 2100 nm $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schicht zeigen eine Änderung des Gefüges. In Bereichen unterhalb 400 nm wachsen die Körner säulenartig nach oben, oberhalb werden die Körner kleiner. Das Ergebnis der Feinbereichsbeugung ist im Diffraktogramm des roten Kreises dargestellt. Man erkennt eine richtungsabhängige Intensität der Ringe, z. B. sind der $\{110\}_{\text{krz}}$ und der $\{220\}_{\text{krz}}$ -Ring besonders intensiv in $[001]_{\text{krz}}$ -Richtung. In Übereinstimmung mit den Auslöschungsregeln für krz werden nur Reflexe

beobachtet, bei denen die Summe $(h + k + l)$ gerade Zahlen ergibt. Die TEM-Untersuchungen bestätigen somit die Bildung einer $\{110\}_{\text{krz}}$ -Fasertextur in dicken $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schichten auf einer $\text{Cu}_{75}\text{Au}_{25}$ -Zwischenschicht

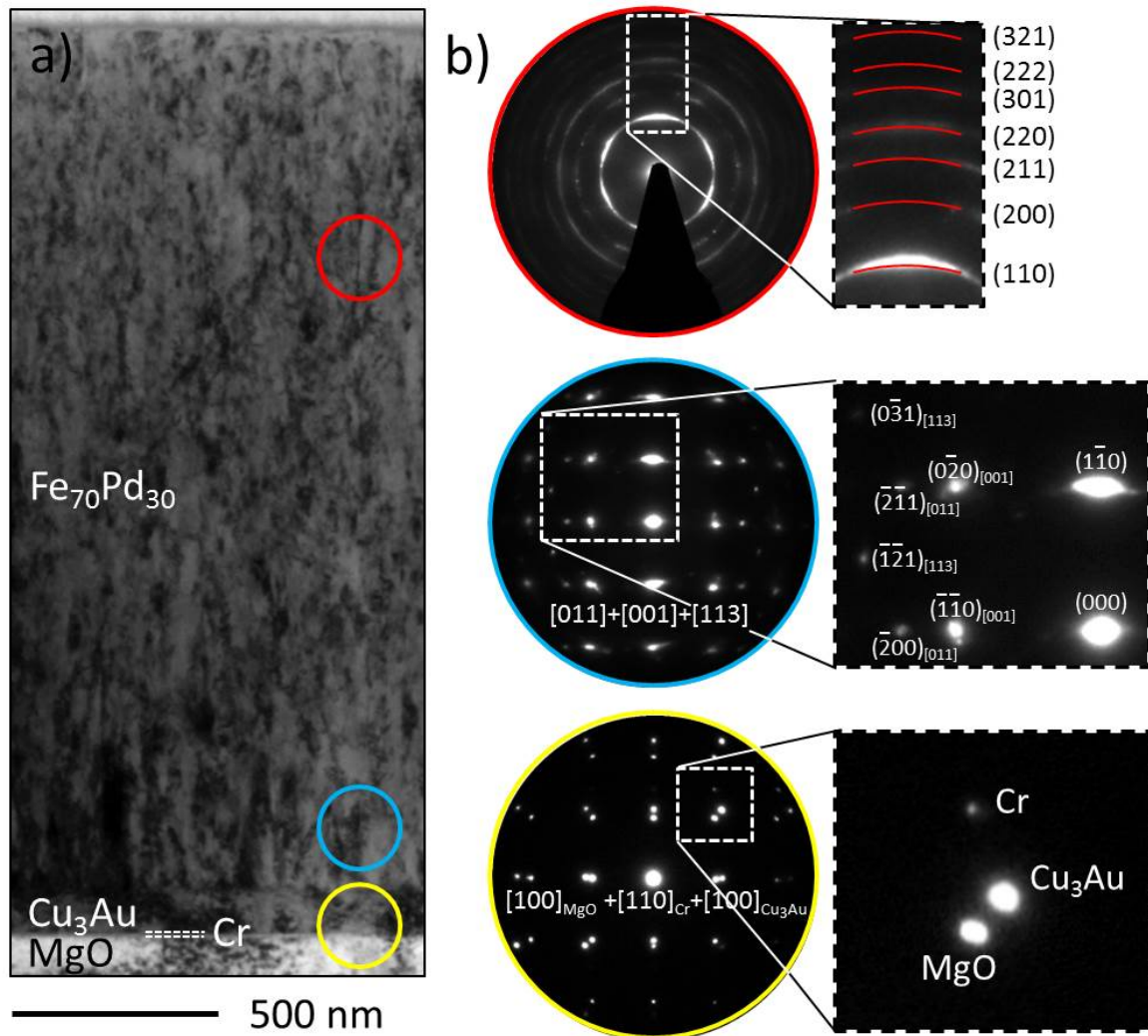


Abbildung 6.17: Links: Hellfeld-Abbildung einer 2100 nm $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schicht auf einer $\text{Cu}_{75}\text{Au}_{25}$ -Zwischenschicht. Die Bereiche für die Feinbereichsbeugung sind durch Kreise gekennzeichnet. Die Notation bezieht sich auf die krz -Struktur. Bereits ab ca. 50 nm fängt Fe-Pd teilweise an zu relaxieren. Nahe der Oberfläche ist eine $(110)_{\text{krz}}$ -Fasertextur zu sehen.

Das selektive Ätzen der $\text{Cu}_{75}\text{Au}_{25}$ -Zwischenschicht erfolgte durch abwechselndes Eintauchen der Probe in eine Ammoniumperoxodisulfat- und eine Iod-Kaliumiodid-Lösung (je drei Mal). Die Ätzdauer beträgt für eine Probenfläche von 1 cm^2 bei einer Cu-Au-Schichtdicke von 80 nm ca. 6 h. Die $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schicht wird nicht angegriffen und ist auf beiden Seiten glänzend. In Abb. 6.18a sind die Röntgendiffraktogramme für eine 1000 nm $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schicht gebunden

auf dem MgO-Substrat mit der Cu₇₅Au₂₅-Zwischenschicht und der abgelösten Fe₇₀Pd₃₀-Schicht (liegend auf einer Si-Unterlage) dargestellt.

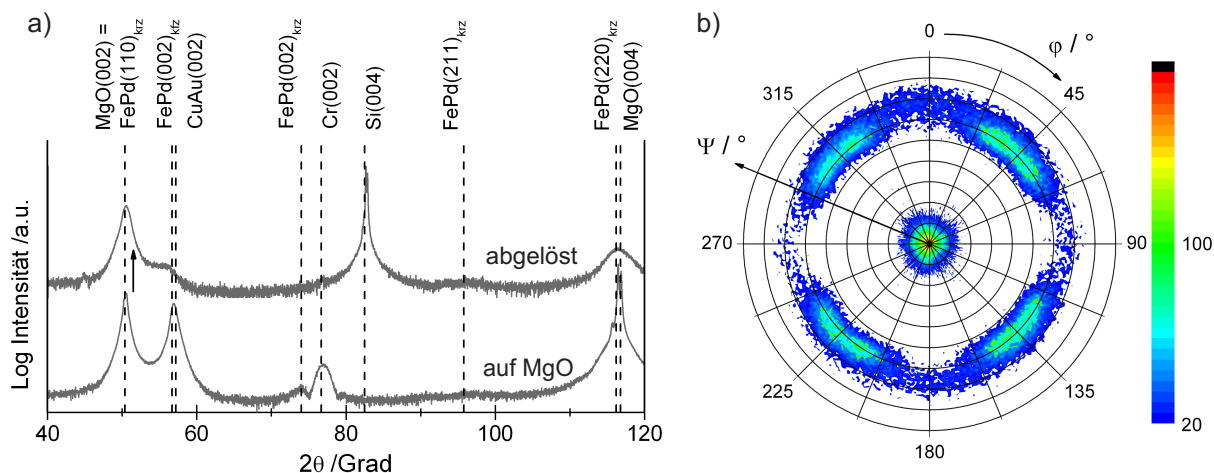


Abbildung 6.18: a) Röntgendiffraktogramme für eine 1000 nm Fe₇₀Pd₃₀-Schicht gebunden auf dem MgO-Substrat mit der Cu₇₅Au₂₅-Zwischenschicht (unten) und der abgelösten Schicht liegend auf einer Si-Unterlage (oben). Nach dem Ablösen ist deutlich der $\{110\}_{\text{krz}}$ -Reflex von Fe₇₀Pd₃₀ zu sehen. b) $\{111\}_{\text{tfz}}$ -Polfigur der freien Schicht auf einer Si-Unterlage.

Nach dem Ablösen ist der $\{002\}_{\text{krz}}$ -Reflex schwach zu sehen. Deutlich stärker tritt der $\{110\}_{\text{krz}}$ -Reflex von Fe₇₀Pd₃₀ auf. Die TEM-Untersuchungen der auf dem MgO-Substrat gebundenen Schicht zeigten, dass die dicken Schichten mit einer $\{110\}_{\text{krz}}$ -Fasertextur aufwachsen. Es kann davon ausgegangen werden, dass der $\{110\}_{\text{krz}}$ -Reflex schon in der Schicht auf dem MgO-Substrat vorhanden ist, jedoch vom (002)-Reflex des MgO-Substrats überdeckt wird. Die $\{111\}_{\text{tfz}}$ -Polfigur der abgelösten Schicht bestätigt das Vorhandensein einer schwachen $\{110\}_{\text{krz}}$ -Textur, da schon erste Anzeichen eines Rings zu erkennen sind. Eine k_{fz} -Komponente konnte in den Polfiguren nicht nachgewiesen werden.

6.3 Zusammenfassung Cu-Au- und Fe-Pd-Gradientenschichten

Materialbibliotheken ermöglichen eine systematische Variation von Struktur und Zusammensetzung. Um zusätzlich den Gitterparameter unabhängig davon zu variieren, sind epitaktische Schichten notwendig. Mit der hier vorgestellten Methode können mehr als 300 Einzelproben auf einem 102 mm Si-Wafer mit hoher Qualität hergestellt werden. In diesem Kapitel wurden

epitaktische Cu-Au-Bibliotheken untersucht, die als Zwischenschicht für eine Fe-Pd-Bain-Pfad-Bibliothek dient. Die Form und Anzahl an Einzelproben kann dabei auf das jeweilige Aufgabengebiet angepasst werden.

Cu-Au als Zwischenschicht bietet sich an, da das System bei hohen Temperaturen vollständig mischbar ist und eine ungeordnete kfz -Struktur bildet. Durch Variation der Zusammensetzung $Cu_{100-x}Au_x$ kann der Gitterparameter zwischen dem der Einzelemente ($a_{kfz} = 0,3615 \text{ nm}$ für Cu und $a_{kfz} = 0,4079 \text{ nm}$ für Au) verändert werden.¹⁵⁴ Bei Massivproben kann die ungeordnete kfz -Struktur durch Abschrecken von Einzelproben eingefroren werden, in Schichten ist dies durch Abscheidung bei Raumtemperatur möglich. Für die hier gezeigten Gradientenschichten ist der Zusammensetzungsbereich zwischen 50 und 90 at.% Cu gewählt worden, der durch gleichzeitiges Abscheiden von gegenüber angeordneten Element-Targets erreicht wird. Auf dieser Zwischenschicht wurde anschließend die Fe-Pd-Funktionsschicht abgeschieden. Der Fe-Pd-Gradient ist dabei um 90° verdreht zum Zusammensetzungsgradienten der Cu-Au-Zwischenschicht. Damit kann der Einfluss eines kontinuierlich veränderten Gitterparameters (Cu-Au-Gradient) und der Einfluss der Zusammensetzung von $Fe_{100-x}Pd_x$ auf Struktur und magnetische Eigenschaften untersucht werden.

Für den experimentell bestimmten Zusammensetzungsbereich von $Cu_{91}Au_9$ bis $Cu_{56}Au_{44}$ ergibt sich ein Bereich des Gitterparameters von 0,365 nm bis 0,385 nm. Mit steigender Cu-Konzentration verringert sich a_{kfz} der Cu-Au-Schicht genauso wie für abgeschreckte, polykristalline Cu-Au-Massivproben. Texturmessungen belegen größtenteils epitaktisches Wachstum, nur ein geringer Anteil an Zwillingen des $\{111\}_{kfz}\langle 11\bar{2} \rangle_{kfz}$ Typs wird beobachtet. In Übereinstimmung hiermit werden in den TEM-Untersuchungen keine Zwillinge nachgewiesen.

Der Zusammensetzungsgradient der Fe-Pd-Schicht beträgt 48 bis 88 at.% Fe. Strukturuntersuchungen zeigen ein anderes Wachstumsverhalten von Fe-Pd auf Cu-Au als auf den Zwischenschichten, die aus Reinelementen bestehen. In den Röntgendiffraktogrammen werden kaum Reflexe beobachtet. Im Gegensatz zu den Untersuchungen zum Fe-Pd-Zusammensetzungsgradienten auf MgO-Substraten in Abschnitt 5.3, wird bei den hier gezeigten Proben kein $\{111\}_{kfz}$ -Reflex beobachtet, obwohl dieser auf MgO unabhängig vom Pd-Gehalt bei gleichen 2θ -Werten auftritt. In einigen der Schichten auf Cu-Au wird ein schwacher $\{110\}_{krz}$ -Reflex beobachtet. Was verändert das Schichtwachstum von $Fe_{70}Pd_{30}$ auf einer Cu-Au-Zwischenschicht im Vergleich zum Wachstum auf den Reinelementen Cu und Au? Auf reinen Au-Zwischenschichten können dicke epitaktische Schichten mit einer (002)-Orientierung hergestellt werden. Vermutlich führt die für die chemische Ordnungseinstellung verantwortliche Wechselwirkung zwischen Au- und Cu-Atomen zu lokalen Fluktuationen. Diese Inhomogenitäten wiederum könnten die

Defektakkumulation in der darauf wachsenden Fe-Pd-Schicht erleichtern, so dass die in Kap. 5 beschriebene kontinuierliche Relaxation in den *krz*-Grundzustand schon bei geringen Schichtdicken beginnen kann. Liegen diese Fluktuationen in der Größenordnung weniger Einheitszellen, erhält man von der Fe-Pd-Schicht keine scharfen Reflexe mehr.

Dies deckt sich mit TEM-Untersuchungen einer 40 nm Fe₆₁Pd₃₉-Schicht auf einer Cu₅₆Au₄₄-Zwischenschicht. Die Schichten wachsen nicht nanokristallin auf, sondern mit großen Körnern die größtenteils eine Vorzugsorientierung der c_{tfz} -Achse senkrecht zur Schichtebene aufweisen. Wie in den anderen TEM-Untersuchungen ist auch hier ein mehrstufiger Relaxationsprozess zu erkennen. Nahe der Grenzfläche wächst Fe-Pd entsprechend den vorgegebenen Gitterparametern tetragonal verzerrt auf. Mit größer werdender Schichtdicke relaxiert die Fe-Pd-Einheitszelle zu einer *krz*-Struktur. Des Weiteren gibt es Bereiche in der Fe-Pd-Schicht, die auch eine *krz*-Struktur haben, jedoch Anzeichen einer Nanoverzwilligung aufweisen.

Die magnetischen Messungen wurden an einem MOKE-Aufsatz durchgeführt, der ein automatisiertes Abrastern des kompletten Wafers ermöglicht. Die hier gezeigten Ergebnisse wurden alle in der longitudinalen Konfiguration gemessen. Durch Rotation des Wafers bezogen auf das äußere Magnetfeld, können die magnetischen Eigenschaften richtungsabhängig in der Schichtebene (entlang $[100]_{\text{tfz}}$ und $[110]_{\text{tfz}}$) bestimmt werden. Die magnetischen Eigenschaften senkrecht zur Schichtebene können mit der polaren Konfiguration gemessen werden. Dieser Messstand befindet sich zurzeit im Aufbau.

Die magnetischen Eigenschaften zeigen eine Abhängigkeit vom Gitterparameter in der Schichtebene bzw. vom Fe-Gehalt der Funktionsschicht. Für eine Fe₇₃Pd₂₇-Zusammensetzung ändern sich mit steigendem Gitterparameter in der Schichtebene a_{tfz} das Magnetisierungsverhalten und die Differenz zwischen den Hysteresekurven entlang beider Richtungen. Für kleine Gitterparameter liegt die leichte Achse entlang der $[110]_{\text{tfz}}$ -Richtung und die schwere entlang der $[100]_{\text{tfz}}$ -Richtung, für größere a_{tfz} ist der Unterschied zwischen beiden Richtungen nur noch gering. Dieser Nachweis von integralen anisotropen Eigenschaften zeigt, dass noch eine klare Orientierung der Einheitszelle vorhanden sein muss und kein isotropes, nanokristallines Gefüge vorliegt. Die Fläche zwischen beiden gemittelten Hysteresekurven repräsentiert die magnetische Anisotropiekonstante K_3 (siehe auch Abs. 4.4). Aufgrund des teilweise hohen Signal-zu-Rausch-Verhältnisses der Messkurven kann K_3 nicht absolut bestimmt werden. Qualitativ hat K_3 positive Werte und nimmt mit größer werdendem a_{tfz} ab. Dagegen werden für Fe₇₀Pd₃₀-Schichten auf Reinelementen mit dem gleichen Gitterparameter a_{tfz} für fast alle Verzerrungen negative K_3 beobachtet. Erst bei Verzerrungen $c/a|_{\text{tfz}} < 0,8$ nahe der *krz*-Struktur ändert sich das Vorzeichen. TEM-Untersuchungen an einer Fe₇₃Pd₂₇-Schicht auf Cu-Au mit einem großen a_{tfz} in der

Schichtebene zeigen eine Relaxation an der Schichtoberfläche zur krz -Struktur. Die krz -Struktur hat eine verschwindende magnetische Anisotropie. Das unterschiedliche Verhalten beider Systeme liegt vermutlich daran, dass hier ein Verbund charakterisiert wird, der aus einer verzerrten und relaxierten Schicht besteht und durch die magnetische Austauschwechselwirkung aneinander gekoppelt ist.

Für beide Richtungen wird auch das Sättigungsfeld $\mu_0 H_S$ bestimmt. Entlang der $[110]_{tfz}$ -Richtung ist $\mu_0 H_S$ relativ unabhängig vom Gitterparameter a_{tfz} , dagegen zeigt $\mu_0 H_S$ entlang der $[100]_{tfz}$ -Richtung mit größer werdendem a_{tfz} einen starken Abfall. Die Abhängigkeit vom $\mu_0 H_S$ von Gitterparameter a_{tfz} beschreibt am besten die Änderung der magnetischen Anisotropie in der Schichtebene.

Ein weiterer Vorteil von Cu-Au als Zwischenschicht ist das selektive Ätzverhalten, bei dem Fe-Pd nicht angegriffen wird. Somit können verschieden große freistehende Schichten ($1 \times 1 \text{ cm}^2$, $1 \times 3 \text{ cm}^2$ oder 76 mm Si-Wafer) oder strukturierte Proben mit freistehenden Stegen hergestellt werden. Hier wurde $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ auf $24 \times 10 \text{ mm}^2$ großen MgO-Substraten abgeschieden. Druck und Abscheiderate wurden entsprechend den Ergebnissen aus Kap. 5 niedrig gewählt. Als Zusammensetzung der Zwischenschicht wurde $\text{Cu}_{75}\text{Au}_{25}$ gewählt, da für diese Zusammensetzung mit einem Gitterparameter von $a_{tfz} = 0,375 \text{ nm}$ die kfz -Struktur in $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ stabilisiert werden soll. Da sich der $\{002\}$ -Reflex von $\text{Cu}_{75}\text{Au}_{25}$ mit dem $(002)_{kfz}$ -Reflex von $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ überlagert, kann in θ - 2θ -Messungen in Bragg-Brentano-Geometrie nicht zwischen beiden unterschieden werden. Polfigurmessungen zeigen, dass $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ nicht mit einer $(002)_{kfz}$ -, sondern mit einer $\{110\}_{krz}$ -Orientierung aufwächst, wie es auch in einigen kombinatorisch hergestellten Schichten zu beobachten ist. Ab einer Schichtdicke von 1000 nm bildet sich sogar eine $\{110\}_{krz}$ -Fasertextur. Die TEM-Untersuchungen bestätigen diese Ergebnisse. Bis zu einer Dicke von ca. 400 nm wachsen wenige große Körner säulenartig mit einer $\{110\}_{krz}$ -Orientierung. Im oberen Bereich der Schicht werden die Körner kleiner und eine $\{110\}_{krz}$ -Fasertextur wird sichtbar.

Nach selektivem Ätzen der $\text{Cu}_{75}\text{Au}_{25}$ -Zwischenschicht wird für die $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schicht ein geringer Anteil einer $\{002\}_{kfz}$ -Orientierung beobachtet, deutlich stärker tritt die $\{110\}_{krz}$ -Orientierung auf. Wichtiges Kriterium bei der Herstellung von freien Schichten ist, dass die Ätzmittel die $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schicht nicht angreifen. Da dies für die hier gezeigten Schichten auf Cu-Au zutrifft, sollte eine weitere Optimierung und Untersuchung zur Struktureinstellung und zum Wachstum von $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schichten auf Cu-Au im Vordergrund stehen.

7 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss variierender Gitterparameter der Zwischenschicht auf die Kristall- und Elektronenstruktur sowie die Relaxationsmechanismen und die magnetischen Eigenschaften des Fe-Pd-Systems untersucht. $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ - und $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30-x}\text{Cu}_x$ -Schichten wurden mittels Kathodenzerstäubung bei Raumtemperatur auf verschiedenen Zwischenschichten abgeschieden. Die Kristallstruktur wurde durch Röntgendiffraktometrie (θ - 2θ - und Polfigurmessungen) und Transmissionselektronenmikroskopie sowie die Elektronenstruktur durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie untersucht. Die magnetischen Eigenschaften wurden mit Vibrationsprobenmagnetometrie, magneto-optischen Untersuchungen und Magnetostruktionsmessungen bestimmt.

In ca. 50 nm dünnen epitaktischen $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ und $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30-x}\text{Cu}_x$ -Schichten wurden verschiedene Strukturen eingestellt, die den in Massivproben beobachteten Bain-Pfad abdecken, aber auch zu beiden Seiten darüber hinaus gehen. Durch die Wahl geeigneter Zwischenschichten mit unterschiedlichen Gitterparametern kann die tetragonale Verzerrung um 60% variiert werden. Das entspricht einem $c/a|_{\text{tfz}}$ -Verhältnis von 0,67 bis 1,09. Durch Zulegieren von Cu wird auch bei höheren Abscheideraten epitaktisches Wachstum stabilisiert. Das wiederum erlaubt eine Herstellung von dickeren $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30-x}\text{Cu}_x$ -Schichten in kürzerer Zeit. Das Aufwachsen auf verschiedenen Zwischenschichten erlaubt so die Einstellung der Kristallstruktur in $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ und $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30-x}\text{Cu}_x$ unabhängig von Temperatur und Zusammensetzung und damit auch der magnetischen Eigenschaften entlang und jenseits der Grenzen des Bain-Pfades.

Die intrinsischen magnetischen Eigenschaften – die spontane Sättigungspolarisation J_S , die Curie-Temperatur T_C und die magnetokristalline Anisotropieenergie MKA – zeigen eine starke Abhängigkeit von der tetragonalen Verzerrung. Entlang des Bain-Pfades von krz zu kfz nehmen die Werte für J_S und T_C kontinuierlich ab. Durch Zugabe von wenigen Atomprozent Cu ($\leq 7 \text{ at.}\%$) wird T_C weniger beeinflusst als J_S . Dagegen zeigt die magnetokristalline Anisotropie einen anderen Verlauf. Die experimentellen Werte für die Anisotropiekonstanten K_1 und K_3 zeigen mit steigendem $c/a|_{\text{tfz}}$ -Verhältnis bis $c/a|_{\text{tfz}} = 1$ eine Änderung im Vorzeichen von positiven zu negativen Werten. Der Nulldurchgang liegt nahe der krz -Struktur und ein betragsmäßiges Ma-

ximum tritt bei der tfz -Struktur mit $c/a|_{tfz} = 0,94$ auf. Durch die Zugabe von 3 at.% Cu wird der betragsmäßige Wert der Anisotropie deutlich erhöht und liegt damit im Bereich von Ni-Mn-Ga.

Die extrinsischen magnetischen Eigenschaften – Sättigungsfeld $\mu_0 H_S$ und Koerzitivfeld $\mu_0 H_C$ – bestätigen die verschiedenen Strukturen, die auch bei einer möglichen Phasenumwandlung entlang des Bain-Pfades zu beobachten wären. Im Gegensatz zu den intrinsischen magnetischen Eigenschaften bleiben die extrinsischen durch das Zulegieren von Cu unbeeinflusst.

Der Vorteil epitaktischer Schichten gegenüber Massivproben wird auch bei Messungen zur Elektronenstruktur genutzt. Alle Kristallstrukturen können ohne Veränderung der Temperatur oder der chemischen Zusammensetzung untersucht werden. Es zeigt sich anhand von Spektroskopiemessungen, dass die Valenzelektronendichte der krz - und der kfz -Struktur nahe der Fermi-Kante ähnlich sind. Dagegen ändert sich die Breite des d -Bandes.

Berechnete Energiekurven von relaxierten Strukturen in Abhängigkeit von der tetragonalen Verzerrung und der chemischen Zusammensetzung zeigen,^{21,36,93} dass aufgrund der flachen Energiekurve alle metastabilen Strukturen in $Fe_{70}Pd_{30}$ und $Fe_{70}Pd_{30-x}Cu_x$ -Schichten hergestellt werden können. Neben einem globalen Minimum bei der krz -Struktur tritt ein weiteres lokales Minimum jenseits des Bain-Pfades auf, das durch eine adaptive Nanoverzwillung entsteht. Diese Relaxation erlaubt es, Schichten jenseits des Bain-Pfades durch Zwillinge innerhalb des Bain-Pfades zu beschreiben und erklärt somit den Verlauf der intrinsischen magnetischen Eigenschaften und der Bindungsenergien der Valenzbandspektroskopiemessungen.

Durch eine systematische Variation der Herstellungsparameter, wie Arbeitsdruck und Abscheiderate, bei unterschiedlichen tetragonalen Verzerrungen konnte der Einfluss von Thermodynamik und Wachstumskinetik identifiziert werden. Die Relaxation erfolgt lokal über Zwillingbildung oder kontinuierlich durch Defektakkumulation. In dieser Arbeit wird gezeigt, dass neben zeitaufwendigen TEM-Untersuchungen, Polfigurmessungen eine schnelle und gute Möglichkeit bieten, um Aussagen zur Struktur und zu auftretenden Orientierungsbeziehungen machen zu können. Nahe der krz -Struktur beträgt die kritische Schichtdicke deutlich über $1\ \mu m$. Diese Schichten sind sehr glatt und haben eine hohe Qualität. Fe-Pd-Schichten mit einer Struktur nahe kfz haben dagegen eine kritische Schichtdicke deutlich unter $1\ \mu m$ und relaxieren zu einer trz -Fasertextur. Der Energieunterschied bezogen auf den krz -Grundzustand ist dabei die treibende Kraft für die Relaxation. Das weitere Schichtwachstum erfolgt daher im relaxierten krz -/ trz -Grundzustand. Für das Fe-Pd-System findet diese Relaxation nicht an einer scharfen Grenzfläche statt, sondern erfolgt über einen kontinuierlichen Prozess.

Da für unterschiedliche Gitterparameter verschiedene Elemente als Zwischenschicht verwendet werden müssen, ist diese Methode sehr zeitintensiv. Materialbibliotheken ermöglichen ei-

ne systematische Variation von Zusammensetzung und Struktur für mehr als 300 Einzelproben auf einem einzelnen 102 mm Si-Wafer. In dieser Arbeit wurde eine Fe-Pd-Bain-Pfad-Bibliothek auf einer epitaktischen Cu-Au-Bibliothek vorgestellt. Durch Variation der Zusammensetzung $\text{Cu}_{100-x}\text{Au}_x$ wird der Gitterparameter in der Schicht kontinuierlich zwischen dem der Einzelelemente verändert. Der Gitterparameter der Zwischenschicht wird auf die Fe-Pd-Schicht übertragen. Dadurch variieren Struktur und magnetische Eigenschaften der $\text{Fe}_{100-x}\text{Pd}_x$ -Schicht in Abhängigkeit von Gitterparameter und Zusammensetzung. Um die große Anzahl von Proben in kurzer Zeit vermessen zu können, wird ein automatisiertes MOKE-Messverfahren verwendet und das Sättigungsfeld $\mu_0 H_S$ bestimmt, das Rückschlüsse auf die magnetische Anisotropie des System zulässt. Im Gegensatz zu den Fe-Pd-Schichten auf verschiedenen Element-Zwischenschichten kann hier ein größerer Bereich untersucht werden. Es zeigt sich, dass höhere $\mu_0 H_S$ -Werte und damit wahrscheinlich eine höhere magnetische Anisotropie erreicht werden können.

Ein zusätzlicher Vorteil von $\text{Cu}_{100-x}\text{Au}_x$ als Zwischenschicht ist das selektive Ätzverhalten. Während des Ätzvorgangs mit einer Ammoniumperoxodisulfat-Lösung und einer Kaliumiodid-Iod-Lösung wird die Fe-Pd-Schicht nicht angegriffen. Somit können abgelöste und auch strukturierte Schichten in kurzer Zeit hergestellt werden.

Die Herstellung von dicken, gedehnten, epitaktischen Schichten ist auch für andere Schichtsysteme von entscheidender Bedeutung. Die hier gewonnenen Erkenntnisse können auf andere Fe-Basis-Legierungen wie z. B. Fe-Ga und Fe-Co übertragen werden. Erste Untersuchungen an Fe-Ga-Schichten für magnetostriktive Anwendungen zeigen, dass die Wahl der Zwischenschicht einen entscheidenden Einfluss auf die kritische Schichtdicke hat und ob Verzwillingung ähnlich wie in Fe-Pd stattfindet.¹⁴¹ Die ersten Ergebnisse zu epitaktischen Materialbibliotheken ergeben eine neue schnelle Möglichkeit, den Effekt der tetragonalen Verzerrung auch im System von Fe-Co zu untersuchen. Theoretische Studien sagen voraus, dass sich auch im Legierungssystem Fe-Co-X eine hohe magnetokristalline Anisotropie durch eine tetragonale Verzerrung der Einheitszelle erzeugen lässt^{156,157} und damit ein Einsatz in der senkrechten Datenspeicherung möglich wird. Vorteile dieser Systeme sind die geringeren Materialkosten sowie die Verfügbarkeit, da keine Seltenen Erden notwendig sind.

Literaturverzeichnis

- [1] T. Klemmer, D. Hoydick, H. Okumura, B. Zhang und W. A. Soffa. „Magnetic hardening and coercivity mechanisms in $L1_0$ ordered FePd ferromagnets“. In: *Scripta Metallurgica et Materialia* 33 (1995), S. 1793–1805.
- [2] K. Jessen. „Über die Invar-Eigenschaften der Eisen-Palladium-Legierungen“. In: *Annalen der Physik* 464 (1962), S. 313–315.
- [3] M. Matsui, H. Yamada und K. Adachi. „A New Low Temperature Phase (fct) of Fe–Pd Invar“. In: *Journal of the Physical Society of Japan* 48 (1980), S. 2161–2162.
- [4] T. Tadaki, K. Otsuka und K. Shimizu. „Shape Memory Alloys“. In: *Annual Review of Materials Science* 18 (1988), S. 25–45.
- [5] R. D. James und M. Wuttig. „Magnetostriction of martensite“. In: *Philosophical Magazine A* 77 (1998), S. 1273–1299.
- [6] T. Kakeshita und T. Fukuda. „Giant Magnetostriction in Fe_3Pt and FePd Ferromagnetic Shape-Memory Alloys“. In: *Material Science Forum* 394 (2002), S. 531–536.
- [7] C. Bechtold, I. Teliban, C. Thede, S. Chemnitz und Quandt E. „Non-contact strain measurements based on inverse magnetostriction“. In: *Sensors and Actuators A* 159 (2010), S. 224–230.
- [8] M. Matsui und K. Adachi. „Magnetostriction of Fe-Pd Invar“. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 31 (1983), S. 115–116.
- [9] O. Heczko, A. Soroka und S. P. Hannula. „Magnetic shape memory effect in thin foils“. In: *Applied Physics Letters* 93 (2008), 022503.
- [10] B. Spasova, M. C. Wurz und H. H. Gatzert. „Manufacturing technology for the fabrication a discrete actuator using a magnetic shape memory alloy“. In: *The European Physical Journal Special Topics* 158 (2008), S. 243–247.
- [11] F. Wang, S. Doi, K. Hosoiri, H. Yoshida, T. Kuzushima, M. Sasadaira und T. Watanabe. „Nanostructured Fe-Pd thin films for thermoelastic shape memory alloys -electrochemical preparation and characterization“. In: *Electrochimica Acta* 51 (2006), S. 4250–4254.
- [12] S. C. Hernandez, B. Y. Yoo, E. Stefanescu, S. Khizroev und N. V. Myung. „Electrodeposition of iron-palladium thin films“. In: *Electrochimica Acta* 53 (2008), S. 5621–5627.
- [13] I. Kock, S. Hamann, H. Brunken, T. Edler, S. G. Mayr und Ludwig A. „Development and characterization of $Fe_{70}Pd_{30}$ ferromagnetic shape memory splats“. In: *Intermetallics* 18 (2010), S. 877–882.
- [14] V. Haehnel, Föhler S., L. Schultz und H. Schlörb. „Electrodeposition of $Fe_{70}Pd_{30}$ nanowires from a complexed ammoniumsulfosalicylic electrolyte with high stability“. In: *Electrochemistry Communications* 12 (2010), S. 1116–1119.

- [15] S. Inoue, K. Inoue, S. Fujita und K. Koterazawa. „Fe-Pd Ferromagnetic Shape Memory Alloy Thin Films Made By Dual Source DC Magnetron Sputtering“. In: *Materials Transactions* 44 (2003), S. 298–304.
- [16] Z. Wang, T. Iijima, G. He, K. Oikawa, L. Wulff, N. Sanada und Y. Furuya. „Preparation of sputter-deposited Fe-Pd thin films“. In: *Materials Transactions* 41 (2000), S. 1139–1141.
- [17] Y. Sugimura, I. Cohen-Karni, P. McCluskey und J. J. Vlassak. „Stress Evolution in Sputter-deposited Fe-Pd Shape-memory Thin Films“. In: *Journal of Materials Research* 20 (2005), S. 2279–2287.
- [18] J. Buschbeck, I. Lindemann, L. Schultz und S. Fähler. „Growth, structure, and texture of epitaxial $\text{Fe}_{100-x}\text{Pd}_x$ films deposited on MgO(100) at room temperature: An X-ray diffraction study“. In: *Physical Review B* 76 (2007), 205421.
- [19] L. Kühnemund, T. Edler, I. Kock, M. Seibt und S. G. Mayr. „Epitaxial growth and stress relaxation of vapor-deposited Fe-Pd magnetic shape memory films“. In: *New Journal of Physics* 11 (2009), 113054.
- [20] J. Buschbeck, J. Opahle, M. Richter, U. K. Röbller, P. Klär, M. Kallmayer, H. J. Elmers, G. Jakob, L. Schultz und S. Fähler. „Full Tunability of Strain along the fcc-bcc Bain Path in Epitaxial Films and Consequences for Magnetic Properties“. In: *Physical Review Letters* 103 (2009), 216101.
- [21] S. Kauffmann-Weiss, M. E. Gruner, A. Backen, L. Schultz, P. Entel und S. Fähler. „Magnetic Nanostructures by Adaptive Twinning in Strained Epitaxial Films“. In: *Physical Review Letters* 107 (2011), 206105.
- [22] K. Otsuka und C. M. Wayman, Hrsg. *Shape Memory Materials*. Cambridge University Press, 1998.
- [23] E. C. Bain. „The nature of martensite“. In: *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers* 70 (1924), S. 25–46.
- [24] R. Oshima. „Successive martensitic transformations in Fe-Pd Alloys“. In: *Scripta Metallurgica* 15 (1981), S. 829–833.
- [25] M. Sugiyama, R. Oshima und F. E. Fujita. „Martensitic Transformation in the Fe-Pd Alloy System“. In: *Transactions of the Japan Institute of Metals* 25 (1984), S. 585–592.
- [26] J. Cui, T. W. Shield und R. D. James. „Phase transformation and magnetic anisotropy of an iron-palladium ferromagnetic shape-memory alloy“. In: *Acta Materialia* 52 (2004), S. 35–47.
- [27] T. Kakeshita, T. Fukuda und T. Takeuchi. „Magneto-mechanical evaluation for twinning plane movement driven by magnetic field in ferromagnetic shape memory alloys“. In: *Materials Science and Engineering A* 438–440 (2006), S. 12–17.
- [28] S. Muto, R. Oshima und F. E. Fujita. „Elastic softening and elastic strain energy consideration in the f.c.c.-f.c.t. transformation of Fe-Pd alloys“. In: *Acta Metallurgica et Materialia* 38 (1990), S. 685–694.

-
- [29] M. Sugiyama, S. Harada und R. Oshima. „Change in young’s modulus of thermoelastic martensite Fe-Pd alloys“. In: *Scripta Metallurgica* 19 (1985), S. 315–317.
- [30] R. Oshima, S. Muto und F.E. Fujita. „Initiation of fcc-fct thermoelastic martensite-transformation from premartensitic state of Fe-30at percent-Pd alloys“. In: *Materials Transactions JIM* 33 (1992), S. 197–202.
- [31] M. Sato, B. H. Grier, S. M. Shapiro und H. Miyajima. „Effect of magnetic ordering on the lattice dynamics of FCC $\text{Fe}_{1-x}\text{Pd}_x$ “. In: *Journal of Physics F: Metal Physics* 12 (1982), S. 2117–2129.
- [32] S. Muto, S. Takeda und R. Oshima. „Analysis of Lattice Modulations in the Tweed Structure of an Fe-Pd Alloy by Image Processing of a High-Resolution Electron Micrograph“. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 29 (1990), S. 2066–2071.
- [33] P. Entel, E. Hoffmann, P. Mohn, K. Schwarz und V. L. Moruzzi. „First-principles calculations of the instability leading to the Invar effect“. In: *Physical Review B* 47 (1993), S. 8706–8720.
- [34] I. Opahle, K. Koepf, U. Nitzsche und M. Richter. „Jahn-Teller-like origin of the tetragonal distortion in disordered Fe-Pd magnetic shape memory alloys“. In: *Applied Physics Letters* 94 (2009), 072508.
- [35] P. J. Brown, A. Y. Bargawi, J. Crangle, K. U. Neumann und K. R. A. Ziebeck. „Direct observation of a band Jahn-Teller effect in the martensitic phase transition of Ni_2MnGa “. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 11 (1999), S. 4715–4722.
- [36] M. E. Gruner und P. Entel. „Impact of local lattice distortions on the structural stability of Fe-Pd magnetic shape-memory alloys“. In: *Physical Review B* 83 (2011), 214415.
- [37] A. Kussmann und K. Jessen. „Invar-behaviour and magnetic moments of gamma-phase iron-palladium alloys“. In: *Journal of the Physical Society of Japan* 17, Suppl. B-I (1962), 136.
- [38] E. F. Wasserman. „New Developments on the Invar-Effect“. In: *Physica Scripta* T25 (1989), S. 209–219.
- [39] R. J. Weiss. „Origin of Invar Effect“. In: *Proceedings of the Physical Society of London* 82 (1963), S. 281–288.
- [40] M. van Schilfgaarde, I. A. Abrikosov und B. Johansson. „Origin of the Invar effect in iron-nickel alloys“. In: *Nature* 400 (1999), S. 46–49.
- [41] R. C. O’Handley. „Model for strain and magnetization in magnetic shape-memory alloys“. In: *Journal of Applied Physics* 83 (1998), S. 3863–3270.
- [42] K. H. J. Buschow und F. R. de Boer. *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*. Kluwer Academic Publishers, New York, 2004.
- [43] B. D. Cullity. *Introduction to Magnetic Materials*. Hrsg. von Morris Cohen. Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Massachusetts, 1972.
- [44] A. H. Morrish. *The physical principles of magnetism*. John Wiley und Sons, New York, 1965.

- [45] A. E. Clark. „Magnetic and Magnetoelastic Properties of Highly Magnetostrictive Rare Earth-Iron Laves Phase Compounds“. In: *AIP Conference Proceedings* 18 (1974), 10151029.
- [46] É. du Trèmolet de Lacheisserie and J. C. Peuzin. „Magnetostriction and internal stresses in thin films: the cantilever method revisited“. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 136 (1994), S. 189–196.
- [47] É. du Trèmolet de Lacheisserie. „Definition and measurement of the surface magnetoelastic coupling coefficients in thin films and multilayers“. In: *Physical Review B* 51 (1995), S. 15925–15932.
- [48] E. R. Callen und H. B. Callen. „Static Magnetoelastic Coupling in Cubic Crystals“. In: *Physical Review B* 129 (1963), S. 578–593.
- [49] A. Sozinov, A. A. Likhachev, N. Lanska und K. Ullako. „Giant magnetic-field-induced strain in NiMnGa seven-layered martensitic phase“. In: *Applied Physics Letters* 80 (2002), S. 1746–1748.
- [50] K. Ullakko. „Magnetically Controlled Shape Memory Alloys: A New Class of Actuator Materials“. In: *Journal of Materials Engineering and Performance* 5 (1996), S. 405–409.
- [51] P. Müllner, V. A. Chernenko, M. Wollgarten und G. Kostorz. „Large cyclic deformation of a Ni-Mn-Ga shape memory alloy induced by magnetic fields“. In: *Journal of Applied Physics* 92 (2002), S. 6708–6713.
- [52] T. Edler und S. G. Mayr. „Film lift-off from MgO: Freestanding single crystalline Fe-Pd films suitable for magnetic shape memory actuation - and beyond“. In: *Advanced Materials* 22 (2010), 4969.
- [53] C. Bechtold, J. Buschbeck, A. Lotnyk, B. Erkartal, S. Hamann, C. Zamponi, L. Schultz, A. Ludwig, L. Kienle, S. Fähler und E. Quandt. „Artificial Single Variant Martensite in Freestanding Fe₇₀Pd₃₀ Films Obtained by Coherent Epitaxial Growth“. In: *Advanced Materials* 22 (2010), S. 2668–2671.
- [54] M. A. Herman, W. Richter und H. Sitter. *Epitaxy - Physical Principles and Technical Implementation*. Springer-Verlag Berlin, 2003.
- [55] R. Hull und J. C. Bean. „Misfit dislocations in lattice-mismatched epitaxial films“. In: *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 17 (1992), S. 507–546.
- [56] K. S. Sree Harsha. *Principles of Physical Vapor Deposition of Thin Films*. Elsevier Science & Technology, 2006.
- [57] P. Politi, G. Grenete, A. Marty, A. Ponchet und J. Villain. „Instabilities in crystal growth by atomic or molecular beams“. In: *Physics Reports* 324 (200), S. 271–404.
- [58] H. Frey und G. Kienel, Hrsg. *Dünnschichttechnologie*. VDI Verlag, Düsseldorf, 1987.
- [59] M. Ohring. *Materials Science of thin films*. Academic Press, San Diego, 2002.
- [60] S. Kauffmann-Weiss, S. Hamann, M. E. Gruner, J. Buschbeck, A. Ludwig, L. Schultz und S. Fähler. „Understanding the Magnetic Shape Memory System Fe-Pd-X by Thin Film Experiments and First Principle Calculations“. In: *Advanced Engineering Materials* 14 (2012), S. 724–749.

- [61] I. Horcas, R. Fernandez, J. M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero und A. M. Baro. „WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology“. In: *Review of Scientific Instruments* 78 (2007), 013705.
- [62] B. D. Cullity und S. R. Stock. *Elements of X-Ray Diffraction 3rd Edition*. Reading: Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts, 1956.
- [63] M. Birkholz. *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*. Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- [64] M. D. Kuz'min. „Shape of Temperature Dependence of Spontaneous Magnetization of Ferromagnets: Quantitative Analysis“. In: *Physical Review Letters* 94 (2005), 107204.
- [65] M. D. Kuz'min, M. Richter und A. N. Yaresko. „Factors determining the shape of the temperature dependence of the spontaneous magnetization of a ferromagnet“. In: *Physical Review B* 73 (2006), 100401(R).
- [66] A. Hubert und R. Schäfer. *Magnetic Domains*. Springer Berlin Heidelberg New York, 2009.
- [67] J. C. Bean. „Strained-Layer Epitaxy of Germanium-Silicon Alloys“. In: *Science* 230 (1985), S. 127–131.
- [68] J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig und R. Ramesh. „Epitaxial BiFeO₃ Multiferroic Thin Film Heterostructures“. In: *Science* 299 (2003), S. 1719–1722.
- [69] C. Ederer und N. A. Spaldin. „Effect of Epitaxial Strain on the Spontaneous Polarization of Thin Film Ferroelectrics“. In: *Physical Review Letters* 95 (2005), 257601.
- [70] A. Winkelmann, M. Przybylski, F. Luo, Y. Shi und J. Barthel. „Perpendicular Magnetic Anisotropy Induced by Tetragonal Distortion of FeCo Alloy Films Grown on Pd(001)“. In: *Physical Review Letters* 96 (2006), 257205.
- [71] S. L. Qiu, P. M. Marcus und H. Ma. „Epitaxial Bain path of tetragonal Fe“. In: *Physical Review B* 64 (2001), 104431.
- [72] F. Jona und P. M. Marcus. „Tetragonal states of Palladium“. In: *Physical Review B* 65 (2002), 155403.
- [73] S. Ouardi, G. H. Fecher, B. Balke, A. Beleanu, X. Kozina, G. Stryganyuk, C. Felser, W. Klöß, H. Schrader, F. Bernardi, J. Morais, E. Ikenaga, Y. Yamashita, S. Ueda und K. Kobayashi. „Electronic and crystallographic structure, hard x-ray photoemission, and mechanical and transport properties of the half-metallic Heusler compound Co₂MnGe“. In: *Physical Review B* 84 (2011), 155122.
- [74] S. Plogmann, T. Schlathölter, J. Braun, M. Neumann, Y. M. Yarmoshenko, M. V. Yablonskikh, E. I. Shreder, E. Z. Kurmaev, A. Wrona und A. Ślebarski. „Local moments in Mn-based Heusler alloys and their electronic structures“. In: *Physical Review B* 60 (1999), S. 6428–6438.
- [75] A. Kimura, M. Ye, M. Taniguchi, E. Ikenaga, M. Barandiarán und V. A. Chernenko. „Lattice instability of Ni-Mn-Ga ferromagnetic shape memory alloys probed by hard X-ray photoelectron spectroscopy“. In: *Applied Physics Letters* 103 (2013), 072403.

- [76] M. E. Gruner, P. Entel, J. Minar, S. Polesya, S. Mankovsky und H. Ebert. „Electronic and magnetic trends in martensitically transforming Fe-Pd alloys“. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 324 (2012), S. 3524–3529.
- [77] A. Zheludev, S. M. Shapiro, P. Wochner, A. Schwartz, M. Wall und L. E. Tanner. „Phonon anomaly, central peak, and microstructures in Ni₂MnGa“. In: *Physical Review B* 51 (1995), S. 11310–11314.
- [78] A. Zheludev, S. M. Shapiro, P. Wochner und L. E. Tanner. „Precursor effects and pre-martensitic transformation in Ni₂MnGa“. In: *Physical Review B* 54 (1996), S. 15045–15050.
- [79] L. Manosa, A. Planes, J. Zarestky, T. Lograsso, D. L. Schlagel und C. Stassis. „Phonon softening in Ni-Mn-Ga alloys“. In: *Physical Review B* 64 (2001), 024305.
- [80] J. Kübler. *Theory of Itinerant Electron Magnetism*. Oxford University Press, 2000, 169ff.
- [81] A. G. Khachaturyan, S. M. Shapiro und S. Semenovskaya. „Adaptive phase formation in martensitic transformation“. In: *Physical Review B* 43 (1991), S. 10832–10843.
- [82] S. Kaufmann, U. K. Röbner, O. Heczko, M. Wuttig, J. Buschbeck, L. Schultz und S. Fähler. „Adaptive modulations of martensites“. In: *Physical Review Letters* 104 (2010), 145702.
- [83] A. Diestel, A. Backen, U. K. Röbner, L. Schultz und S. Fähler. „Twin boundary energy of hierarchically twinned magnetic shape memory alloys“. In: *Applied Physics Letters* 99 (2011), 092512.
- [84] T. Waitz, D. Spisak, J. Hafner und H. P. Karnthaler. „Size-dependent martensitic transformation path causing atomic-scale twinning of nanocrystalline NiTi shape memory alloys“. In: *Europhysics Letters* 71 (2005), 98.
- [85] S. Kaufmann, R. Niemann, T. Thersleff, U. K. Röbner, O. Heczko, J. Buschbeck, B. Holzapfel, L. Schultz und S. Fähler. „Modulated martensite: why it forms and why it deforms easily“. In: *New Journal of Physics* 13 (2011), 053029.
- [86] S. Hamann, A. Savan, S. Thienhaus und A. Ludwig. „Combinatorial Development of Fe-Pd-Mn Ferromagnetic Shape Memory Thin Films“. In: *Actuator 08, Conference Proceedings* (2008), S. 271–274.
- [87] V. Sanchez-Alarcos, V. Recarte, J. I. Perez-Landazabal, M. A. Gonzalez und J. A. Rodriguez-Velamazan. „Effect of Mn addition on the structural and magnetic properties of Fe-Pd ferromagnetic shape memory alloys“. In: *Acta Materialia* 57 (2009), S. 4224–4232.
- [88] V. Sanchez-Alarcos, V. Recarte, J. I. Perez-Landazabal, C. Gomez-Polo, V. A. Chernenko und M. A. Gonzalez. „Reversible and irreversible martensitic transformations in Fe-Pd and Fe-Pd-Co alloys“. In: *European Physical Journal -Special Topics* 158 (2008), S. 107–112.
- [89] D. Vokoun, Y. W. Wang, T. Goryczka und C. T. Hu. „Magnetostriptive and shape memory properties of Fe-Pd alloys with Co and Pt additions“. In: *Smart Materials & Structures* 14 (2005). International Symposium on Shape Memory and Related Technologies, Singapore, 2004, S. 261–265.

- [90] S. U. Jen, Y. T. Chen, T. L. Tsai und Y. C. Lin. „Magnetostrictive strains in polycrystalline FePdRh alloy“. In: *Journal of Applied Physics* 103 (2008). 52nd Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, Tampa, 2007, 07B902.
- [91] K. Tsuchiya, T. Nojiri, H. Ohtsuka und M. Umemoto. „Effect of Co and Ni on martensitic transformation and magnetic properties in Fe-Pd ferromagnetic shape memory alloys“. In: *Materials Transactions* 44 (2003), S. 2499–2502.
- [92] S. Hamann, M. E. Gruner, S. Irsen, J. Buschbeck, C. Bechtold, I. Kock, S. G. Mayr, A. Savan ans S. Thienhaus, E. Quandt, S. Fähler, P. Entel und A. Ludwig. „The ferromagnetic shape memory system Fe-Pd-Cu“. In: *Acta Materialia* 58 (2010), S. 5949–5961.
- [93] S. Kauffmann-Weiss, S. Hamann, M. E. Gruner, L. Schultz, A. Ludwig und S. Fähler. „Enhancing magnetocrystalline anisotropy of the Fe₇₀Pd₃₀ magnetic shape memory alloy by adding Cu“. In: *Acta Materialia* 60 (2012), S. 6920–6930.
- [94] W. Pepperhof und M. Acet. *Engineering Materials*. Bd. 8. Springer Verlag Berlin, 2001.
- [95] E. F. Wasserman. *Ferromagnetic Materials*. Hrsg. von K. H. J. Buschow und E. P. Wohlfarth. Bd. 5. Elsevier, Amsterdam, 1990, S. 237.
- [96] L. Kaufman, E. V. Clougherty und R. J. Weiss. „The lattice stability of metals-III. Iron“. In: *Acta Metallurgica* 11 (1963), S. 323–335.
- [97] H. Okamoto. *Phase diagrams of binary iron alloys*. Materials Park Ohio: ASM International, 1993.
- [98] H. E. von Steinwehr. „Ursachen der Abweichung von der Vegardschen Regel“. In: *Zeitschrift für Kristallographie* 125 (1967), S. 360–376.
- [99] A. L. Patterson. „The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination“. In: *Physical Review* 56 (1939), S. 978–982.
- [100] Z. Nishiyama, M. E. Fine, M. Meshii und C. M. Wayman. *Martensitic transformation*. Academic Press, New York, 1978.
- [101] J. Buschbeck, O. Heczko, A. Ludwig, S. Fähler und L. Schultz. „Magnetic properties of epitaxial Fe-Pd films measured at elevated temperatures“. In: *Journal of Applied Physics* 103 (2008), 07B334.
- [102] M. Matsui, T. Shimizu, H. Yamada und K. Adachi. „Magnetic properties and thermal expansion of Fe-Pd invar alloys“. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 15 (1980), S. 1201–1202.
- [103] L. Straka und O. Heczko. „Magnetic anisotropy in Ni-Mn-Ga martensites“. In: *Journal of Applied Physics* 93 (2003), 8636.
- [104] R. Tickle und R. D. James. „Magnetic and magnetomechanical properties of Ni₂MnGa“. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 195 (1999), S. 627–638.
- [105] T. Kakeshita und T. Fukuda. „Energy evaluation for twinning plane movement under magnetic field in ferromagnetic shape memory alloys“. In: *International Journal of Applied Electromagnetics and Mechanics* 23 (2006), S. 45–50.

- [106] J. Buschbeck, I. Opahle, S. Fähler, L. Schultz und M. Richter. „Magnetic properties of Fe-Pd magnetic shape memory alloys: Density functional calculations and epitaxial films“. In: *Physical Review B* 77 (2008), 174421.
- [107] R. A. Stern, S. D. Willoughby, A. Ramirez, J. M. MacLaren, J. Cui, Q. Pan und R. D. James. „Electronic and structural properties of Fe₃Pd-Pt ferromagnetic shape memory alloys“. In: *Journal of Applied Physics* 91 (2002), S. 7818–7820.
- [108] P. Klaer, T. Eichhorn, G. Jakob und H. J. Elmers. „Microscopic origin of magnetic anisotropy in martensitic Ni₂MnGa“. In: *Physical Review Letters* 83 (2011), 214419.
- [109] E. R. Callen und H. B. Callen. „Anisotropic magnetization“. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 16 (1960), S. 310–328.
- [110] G. J. Herzer. „Nanocrystalline soft magnetic materials“. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 112 (1992), S. 258–262.
- [111] J. Buschbeck, S. Hamann, A. Ludwig, B. Holzapfel, L. Schultz und S. Fähler. „Correlation of Phase Transformations and Magnetic Properties in Annealed Epitaxial Fe-Pd Magnetic Shape Memory Alloy Films“. In: *Journal of Applied Physics* 107 (2010), 113919.
- [112] W. Wunderlich, K. Takahashi, D. Kubo, Y. Matsumura und Y. Nishi. „Magnetostriction properties of FePd thin films: Dependence on microstructure“. In: *Journal of Alloys and Compounds* 475 (2009), S. 339–342.
- [113] C. Bechtold. „Entwicklung von Fe₇₀Pd₃₀-Dünnschichtsensoren zur Bestimmung von Dehnung mittels des inversen magnetischen Formgedächtniseffektes“. Diss. Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 2010.
- [114] N. H. Duc, K. Mackay, J. Betz und D. Givord. „Giant magnetostriction in amorphous (Tb_{1-x}Dy_x)(Fe_{0.45}Co_{0.55})_y films“. In: *Journal of Applied Physics* 79 (1996), S. 973–977.
- [115] E. Quandt, A. Ludwig, D. G. Lord und C. A. Faunce. „Magnetic properties and microstructure of giant magnetostrictive TbFe/FeCo multilayers“. In: *Journal of Applied Physics* 83 (1998), 72670.
- [116] J. B. Restorff, M. Wun-Fogle, K. B. Hathaway, A. E. Clark, T. A. Lograsso und G. Petculescu. „Tetragonal magnetostriction and magnetoelastic coupling in Fe-Al, Fe-Ga, Fe-Ge, Fe-Si, Fe-Ga-Al, and Fe-Ga-Ge alloys“. In: *Journal of Applied Physics* 111 (2012), 023905.
- [117] R. C. O’Handley, S. J. Murray, M. Marioni, H. Nembach und S. M. Allen. „Phenomenology of giant magnetic-field-induced strain in ferromagnetic shape-memory materials“. In: *Journal of Applied Physics* 87 (2000), S. 4712–4717.
- [118] J. Buschbeck. „Stabilisierung martensitischer Strukturen mittels epitaktischen Wachstums ungeordneter Eisen-Palladium-Schichten und deren magnetische Eigenschaften“. Diss. Technische Universität Dresden, 2010.
- [119] I. Claussen, R. A. Brand, H. Hahn und S. Mayr. „Relaxation scenarios in Fe-Pd and Fe-Pd-Cu ferromagnetic shape memory splats: Short range order and microstructure“. In: *Scripta Materialia* 66 (2012), S. 163–166.

- [120] S. V. Barabash, Chepulsii R. V., V. Blum und A. Zunger. „First-principles determination of low-temperature order and ground states of Fe-Ni, Fe-Pd, and Fe-Pt“. In: *Physical Review B* 80 (2009), 220201.
- [121] R. V. Chepulsii, S. V. Barabash und A. Zunger. „Revealing low-temperature atomic ordering in bulk Co-Pt with the high-throughput ab-initio method“. In: *Physical Letters Review* 85 (2012), 144201.
- [122] X. Ren und K. Otsuka. „Origin of rubber-like behaviour in metal alloys“. In: *Letters to Nature* 389 (1997), S. 579–582.
- [123] J. H. van der Merwe. „Crystal Interfaces. Part II. Finite Overgrowths“. In: *Journal of Applied Physics* 34 (1963), 123.
- [124] N. Narita und J. Takamura. „Dislocations in solids“. In: 9 (1992). Hrsg. von F. R. N. Nabarro, S. 135–189.
- [125] J. W. Christian und S. Mahajan. „Deformation twinning“. In: *Progress in Materials Science* 39 (1995), S. 1–157.
- [126] A. Kauffmann, J. Freudenberger, D. Geissler, S. Yin, W. Schillinger, V. Subramanya Sarma, H. Bahmanpour, R. Scattergood, M. S. Khoshkhoo, H. Wendrock, C. C. Koch, J. Eckert und L. Schultz. „Severe deformation twinning in pure copper by cryogenic wire drawing“. In: *Acta Materialia* 59 (2011), S. 7816–7823.
- [127] L. Lu, Y. F. Shen, X. H. Chen, L. H. Qian und K. Lu. „Ultrahigh strength and high electrical conductivity in copper“. In: *Science* 304 (2004), S. 422–426.
- [128] F. J. Humphreys und M. Hatherly. *Recrystallization and related annealing phenomena*. 2. Aufl. Elsevier, 2004.
- [129] K. Bhattacharya. *Microstructure Of Martensite: Why It Forms And How It Gives Rise To The Shape-memory Effect*. Oxford University Press, USA, 2003.
- [130] R. Niemann, U. K. Röbber, M. E. Gruner, O. Heczko, L. Schultz und S. Fähler. „The Role of Adaptive Martensite in Magnetic Shape Memory Alloys“. In: *Advanced Engineering Materials* 14 (2012), S. 562–587.
- [131] R. Hultgren und C. A. Zapffe. „Gamma to Alpha Transformation in Iron Alloyed with Palladium“. In: *Nature* 142 (1938), S. 395–396.
- [132] B. A. Bilby und A. G. Crocker. „Theory of crystallography of deformation twinning“. In: *Proceedings of the Royal Society of London Series A* 288 (1965), S. 240–255.
- [133] H. K. D. H Bhadeshia. *Worked examples in the Geometry of Crystals*. electronically. Institute of Metals, 1 Carlton House Terrace, London, 2001. URL: <http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2001/geometry2/Geometry.pdf>.
- [134] G. V. Kurdjumow und G. Sachs. „Über den Mechanismus der Stahlhärtung“. In: *Zeitschrift für Physik* 64 (1930), S. 325–343.
- [135] A. L. Roytburd. „Elastic domains and polydomain phases in solids“. In: *Phase Transitions: A Multinational Journal* 45 (1992), S. 1–33.
- [136] G. Gottstein. *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*. Springer Berlin Heidelberg New York, 2007, S. 83–100.

- [137] S. Kauffmann-Weiss, A. Kauffmann, R. Niemann, J. Freudenberger, L. Schultz und S. Fähler. „Twinning Phenomena along and beyond the Bain Path“. In: *Metals* 4 (2013), S. 319–336.
- [138] P. Müllner und A. H. King. „Deformation of hierarchically twinned martensite“. In: *Acta Materialia* 58 (2010), S. 5242–5261.
- [139] T. Edler, J. Buschbeck, Ch. Mickel, S. Fähler und S. G. Mayer. „Mechanisms of stress generation and relaxation during pulsed laser deposition of epitaxial Fe-Pd magnetic shape memory alloy films on MgO“. In: *New Journal of Physics* 1 (2008), 063007.
- [140] H. G. Suzuki, M. Tanino und K. Aoki. „Deformation Twin in Single Crystals of a 3% Vanadium-Iron Alloy“. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 5 (1966), S. 879–885.
- [141] R. Krause. *Herstellung magnetostriktiver epitaktischer Eisen-Gallium-Schichten und Charakterisierung ihrer magnetischen Eigenschaften*. Bachelor-Arbeit. Technische Universität Ilmenau, 2012.
- [142] O. Anderoglu, A. Misra, H. Wang, F. Ronning, M. F. Hundley und Zhang X. „Epitaxial nanotwinned Cu films with high strength and high conductivity“. In: *Applied Physics Letters* 93 (2008), S. 083108–083108.
- [143] H. U. Krebs. *Pulsed Laser Deposition, Applications-Led Growth of Functional Materials*. Hrsg. von R. Eason. Jogn Wiley und Sons, USA, 2007, S. 363.
- [144] X. W. Zhou und H. N. G. Wadley. „Twin formation during the atomic deposition of copper“. In: *Acta Materialia* 47 (1999), S. 1063–1078.
- [145] A. Backen. „Epitaktische Schichten der Formgedächtnislegierung Ni-Mn-Ga für die Anwendung in Mikrosystemen“. Diss. Technische Universität Dresden, 2013.
- [146] M. Thomas, O. Heczko, J. Buschbeck, L. Schultz und S. Fähler. „Stress induced martensite in epitaxial Ni-Mn-Ga films deposited on MgO(001)“. In: *Applied Physics Letters* 92 (2008), 192515.
- [147] G. Gottstein. *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*. Springer Berlin Heidelberg New York, 2007, S. 369–370.
- [148] S. Kauffmann-Weiss, B. Erkartal, L. Schultz, L. Kienle und S. Fähler. „Influence of kinetics on the phase formation in epitaxial Fe-Pd films“. In: *Scripta Materialia* 68 (2013), S. 412–415.
- [149] K. H. J. Buschow, P. G. van Engen und R. Jongebreur. „Magneto-optical properties of metallic ferromagnetic materials“. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 38 (1983), S. 1–22.
- [150] P. Stadelmann. „EMS - a software package for electron diffraction analysis and HREM image simulation in materials science“. In: *Ultramicroscopy* 21 (1987), S. 131–145.
- [151] A. Ludwig, R. Zarnetta, S. Hamann, A. Savan und S. Thienhaus. „Development of multi-functional thin films using high-throughput experimentation methods“. In: *International Journal of Materials Research* 99 (2008), S. 1144–1149.

- [152] S. Thienhaus, S. Hamann und A. Ludwig. „Modular high-throughput test stand for versatile screening of thin-film materials libraries“. In: *Science and Technology of Advanced Materials* 12 (2011), 054206.
- [153] H. Okamoto, D. J. Shakrabarti, D. E. Laughlin und T. B. Massalski. In: *Alloy Phase Diagrams* 8 (1987), 454.
- [154] W. B. Pearson. *Handbook of lattice spacing and structures of metals and alloys*. Hrsg. von G. V. Raynor. International series of monographs on metal physics und physical metallurgy Oxford, 1958, 411 and 601.
- [155] G. Petzow. *Metallographisches, keramographisches und plastographisches Ätzen*. Borntraeger, Berlin, Stuttgart, 1994, S. 107.
- [156] Till Burkert, Lars Nordström, Olle Eriksson und Olle Heinonen. „Giant Magnetic Anisotropy in Tetragonal FeCo Alloys“. In: *Physical Review Letters* 93 (2004), 027203.
- [157] G. Andersson, T. Burkert, P. Warnicke, M. Björck, B. Sanyal, C. Chacon, C. Zlotea, L. Nordström, P. Nordblad und O. Eriksson. „Perpendicular Magnetocrystalline Anisotropy in Tetragonally Distorted Fe-Co Alloys“. In: *Physical Review Letters* 96 (2006), 037205.

Eigene Veröffentlichungen

1. **S. Kauffmann-Weiss**, S. Hamann, L. Reichel, A. Siegel, V. Alexandrakis, R. Heller, L. Schultz, A. Ludwig, S. Fähler. “The Bain library: A Cu-Au buffer template for a continuous variation of lattice parameters in epitaxial films”. In: *APL-Materials* 2 (2014), 046107.
2. A. Backen, **S. Kauffmann-Weiss**, C. Behler, A. Diestel, R. Niemann, A. Kauffmann, J. Freudenberger, L. Schultz, S. Fähler. “Mesoscopic twin boundaries in epitaxial Ni-Mn-Ga films”. (2013) *arXiv:1311.5428*.
3. **S. Kauffmann-Weiss**, A. Kauffmann, R. Niemann, J. Freudenberger, L. Schultz, S. Fähler. “Twinning Phenomena along and beyond the Bain Path”. In: *Metals* 3 (2013), S. 319-336.
4. **S. Kauffmann-Weiss**, B. Erkartal, L. Schultz, L. Kienle, S. Fähler. “Influence of kinetics on the phase formation in epitaxial Fe-Pd films”. In: *Scripta Materialia* 68 (2013), S. 412-415.
5. J. Romberg, C. Hürrieh, M. Pötschke, **S. Kauffmann-Weiss**, U. Gaitzsch, S. Roth, P. Müller, L. Schultz. Geometric factors on magnetically driven actuation behaviour for polycrystalline Ni-Mn-Ga and its composites”. In: *ICOMAT 2011, Conference Proceedings, Journal of Alloys and Compounds* 577 (2013), S. 344-347.
6. **S. Kauffmann-Weiss**, S. Hamann, M. E. Gruner, L. Schultz, A. Ludwig, S. Fähler. “Enhancing magnetocrystalline anisotropy of the Fe₇₀Pd₃₀ magnetic shape memory alloy by adding Cu”. In: *Acta Materialia* 60 (2012), S. 6920-6930.
7. **S. Kauffmann-Weiss**, S. Hamann, M. E. Gruner, J. Buschbeck, L. Schultz, A. Ludwig, S. Fähler. Review: “Understanding the magnetic shape memory system Fe-Pd-X by thin film experiments and first principle calculations”. In: *Advanced Engineering Materials* 14 (2012), S. 724-749.
8. J. Liu, N. Scheerbaum, **S. Kauffmann-Weiss**, O. Gutfleisch. Review: “NiMn based Alloys and Composites for Magnetically Controlled Dampers and Actuators”. *Advanced Engineering Materials* 14 (2012), S. 653-667.
9. **S. Kauffmann-Weiss**, N. Scheerbaum, J. Liu, H. Klauss, L. Schultz, E. Mäder, R. Häßler, G. Heinrich, O. Gutfleisch. “Reversible magnetic field induced strain in Ni₂MnGa-polymer-composites”. In: *Advanced Engineering Materials* 14 (2012), S. 20-27.

10. **S. Kauffmann-Weiss**, M. E. Gruner, A. Backen, L. Schultz, P. Entel, S. Fähler. “Magnetic Nanostructures by Adaptive Twinning in Strained Epitaxial Films”. In: *Physical Review Letters* 107 (2011), 206105.
11. M. Pötschke, **S. Weiss**, U. Gaitzsch, D. Cong, C. Hürlich, S. Roth, L. Schultz. “Magnetically resettable 0.16 % free strain in polycrystalline Ni-Mn-Ga plates”. In: *Scripta Materialia* 63 (2010), S. 383-386.
12. J. Liu, N. Scheerbaum, **S. Weiss**, O. Gutfleisch. “Ni-Mn-In-Co single-crystalline particles for magnetic shape memory composites”. In: *Applied Physics Letters* 95 (2009), 152503.

Eigene Patentanmeldungen

1. **S. Kauffmann-Weiss**, S. Hamann, L. Reichel, A. Ludwig und S. Fähler. Schichtsystem zur Ermittlung von Eigenschaften der Materialien von Funktionsschichten und Verfahren zu seiner Herstellung. angemeldet. (2013)
2. J. Romberg, S. Roth, M. Pötschke, C. Hürrich, **S. Weiss**, U. Gaitzsch und L. Schultz. Composite material useful as actuator material, comprises a polymer, and a polycrystalline shape-memory material present in solid form exhibiting cavities, cracks and open pores, which are partially filled with the polymer. Patent-Nummer: DE102011007700-A1 (2012)

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen herzlich danken, die zur Entstehung dieser Arbeit beigetragen haben. Die Beiträge reichen dabei von kurzen Gesprächen beim Tee, fachlichen Diskussionen, praktische Mithilfe, Korrekturlesen, moralische Unterstützung bis hin zur Vergabe des Themas. Als erstes bedanke ich mich bei meinem Doktorvater und Erstgutachter Prof. Ludwig Schultz. Vielen Dank für die uneingeschränkte Unterstützung und das Interesse an meiner Arbeit.

Prof. Josef Fidler danke ich für das Interesse an meiner Arbeit und seine Bereitschaft das Zweitgutachten zu übernehmen.

Dr. Sebastian Fähler möchte ich für die farbenfrohe Betreuung mit zahlreichen Diskussionen, Theorien und wertvollen Ratschlägen danken.

Prof. Bernhard Holzapfel danke ich für die gute Arbeitsatmosphäre und den wissenschaftlichen Freiraum in der Abteilung.

Für die tolle Zusammenarbeit und den Zusammenhalt danke ich den jetzigen und ehemaligen Mitgliedern der MSM – Ferroic Cooling – Hard Magnetic Films – Gruppe: Dr. Anja Backen, Robert Niemann, Christian Behler, Anett Diestel, Dr. Jörg Buschbeck, Andreas Gang, Ludwig Reichel, Razvan Krause, Benjamin Schleicher, Ulrike Besold und Chef-Organisatorin Svea Fleischer. Danke für die musikalisch umrahmten Kammerfreitage, 5-Cent Sprüche, Kreativität, Feierbereitschaft, Kellerarbeit und jede helfende Hand im Labor. Ohne euch wäre die MSM-Wissenschaft nicht so interessant und lustig gewesen.

Diese Arbeit entstand im Rahmen des Schwerpunktprogramms SPP1239 der DFG und später im Rahmen des Projekts REFREEMPERMAG-FP7 der EU in enger Zusammenarbeit mit der Ruhr-Universität Bochum, der Christian-Albrechts-Universität Kiel und der Universität Duisburg-Essen. Ich danke Prof. Alfred Ludwig, Dr. Sven Hamann, Dr. Vasileios Alexandrakis und Alexander Siegel für die Möglichkeit während meiner Aufenthalte die kombinatorische Schichtherstellung und Auswertung nutzen zu können sowie der teuerste Anrufpartner von Sven zu sein. Ich danke Prof. Eckhard Quandt, Dr. Christoph Bechtold und Christine Kirchhof für die Magnetostruktionsmessungen und Prof. Lorenz Kienle und Dr. Burak Erkartal für die TEM-Untersuchungen. Ich danke an Prof. Peter Entel und Dr. Markus E. Gruner für die vielen DFT-

Rechnungen und dass Markus immer die Zeit und Geduld hatte, mir die Tiefen der Theorie etwas näher zu bringen.

Ich möchte Dr. Rene Heller vom Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf für die Durchführung der RRS-Messungen danken. Ich danke Dr. Gerhard Fecher und Dr. Xeniya Kozina von der Johannes Gutenberg-Universität Mainz (jetzt Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe bzw. Japan Synchrotron Radiation Research Institute) für die Durchführung der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie.

Allen denjenigen, die mir in großen oder kleinen Teilen im Laboralltag (Targetherstellung, Probenschneiden, Hilfe bei Messungen oder einfach nur ein offenes Ohr) geholfen haben, möchte ich hiermit danken: Florian Bittner, Sven Donath, Barbara Eichler, Dr. Jan Engelman, Thomas Freudenberg, Dr. Jens Freudenberger (danke für 22 Ehrenhalber), Dr. Uwe Gaitzsch, Dr. David Geißler, Dr. Lars Giebler, Stefan Hameister, Veronika Hähnel, Dr. Jens Hänisch, Dr. Marko Hermann, Patrick Herre, Max Hößler, Dr. Ruben Hühne, Enrico Knauer, Maria Krautz, Dr. Karin Leistner, Lukas Löber, Konrad Löwe, Dr. Tom Marr, Michael Mietschke, Stefan Pofahl, Dr. Darius Pohl, Diana Pohl, Jan Romberg, Juliane Scheiter, Benjamin Schreiber, Kerstin Schröder, Frank Schmidt, Dr. Maria Sparing, Tina Sturm, Holger Schwab, Dr. Sascha Trommler, Henning Turnow, Sebastian Wicht und dem Werkstattteam.

Abschließend ein letztes großes Dankeschön an meine Freunde und die gesamte Familie für die unermüdliche Unterstützung und ihr Verständnis. Zu guter Letzt gilt mein besonderer Dank meinen *kleenen* Verformungszwilling Alex für seine unerschöpfliche Liebe.

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne zulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Bei der Auswahl und Auswertung des Materials sowie bei der Herstellung des Manuskripts habe ich Unterstützungsleistungen von folgenden Personen erhalten: Prof. Dr. Ludwig Schultz, Dr. Sebastian Fähler und Alexander Kauffmann. Weitere Personen waren an der geistigen Herstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich nicht die Hilfe eines kommerziellen Promotionsberaters in Anspruch genommen. Dritte haben von mir keine geldwerten Leistungen für Arbeiten erhalten, die in Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die vorliegende Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und ist auch noch nicht veröffentlicht worden.

Die Promotionsordnung der Fakultät Maschinenwesen der Technischen Universität Dresden wird anerkannt.

Dresden, den 21. März 2014

Sandra Kauffmann-Weiß

A Anhang Phasendiagramme

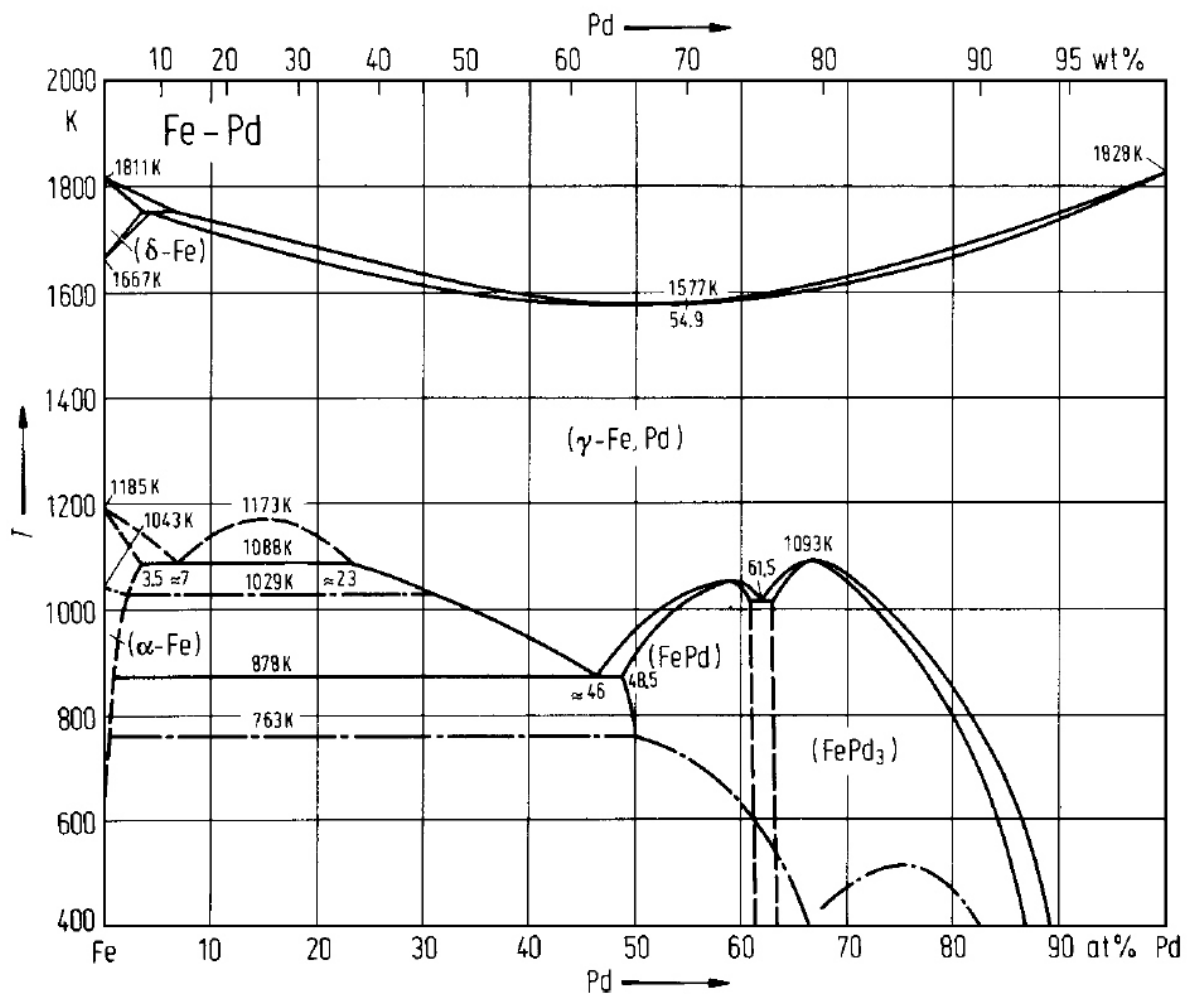


Abbildung A.1: Fe-Pd Phasendiagramm aus (Springer Materials, The Landolt-Börnstein Database). Für die Fe₇₀Pd₃₀-Zusammensetzung entmischt die ungeordnete *kfz*-Struktur unter 770°C in zwei Phasen. Unterhalb 600°C gibt es ein Zweiphasengebiet aus einer eisenreichen *krz*-Fe(Pd)-Phase und der Fe₅₀Pd₅₀-Phase, die in die geordnete L1₀-Struktur umwandelt.

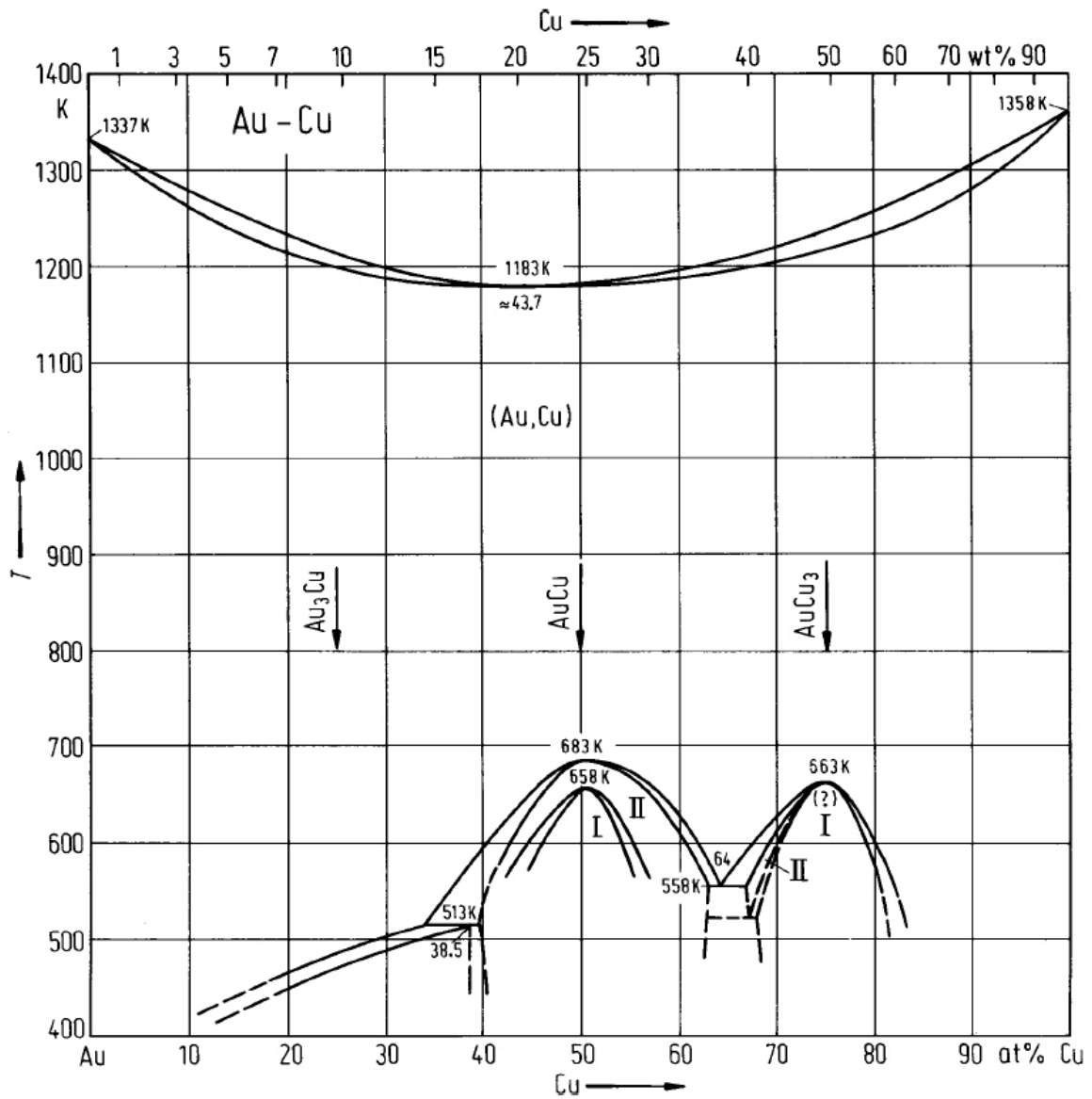


Abbildung A.2: Cu-Au-Phasendiagramm aus (Springer Materials, The Landolt-Börnstein Database). Bei hohen Temperaturen ist das Cu-Au-System vollständig mischbar und bildet die ungeordnete kfz -Struktur (Au,Cu).¹⁵³

B Anhang Kapitel 4

Wachstum Co-Zwischenschicht

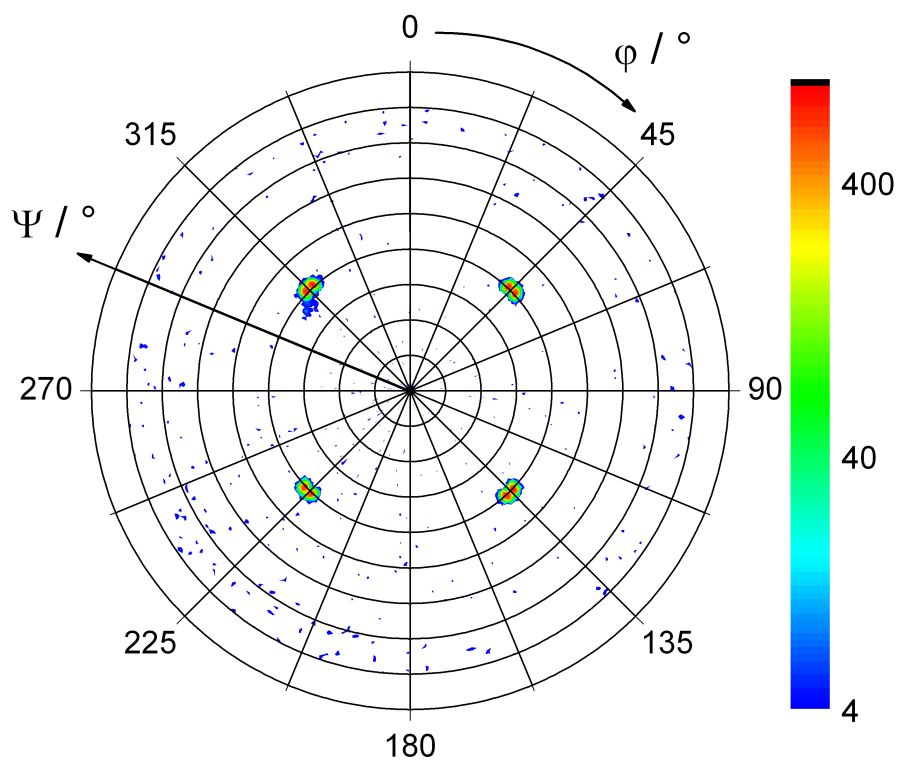


Abbildung B.1: (101)-Polfigur der Co-Zwischenschicht. Die [100]- und [010]-Kanten des MgO-Substrates sind parallel zum Bildrand.

C Anhang Kapitel 5

Polfigursimulation

Das Konzept von Bain kann eine martensitische Umwandlung nicht direkt beschreiben, da in diesem Konzept keine Phasengrenze zwischen der kubischen und der tetragonalen Struktur berücksichtigt wird. Dieses Problem kann mit der phänomenologischen Theorie des Martensits gelöst werden.¹²⁹ Im Folgenden wird kurz beschrieben, wie die Polfiguren für eine verzwilligte Strukturen mit einer martensitischen Umwandlung mit dieser Theorie berechnet werden. Diese Rechnungen wurden von R. Niemann (IFW Dresden) durchgeführt.

Eine Umwandlung erster Ordnung erfordert eine Habitebene, in der Austenit und Martensit zueinander kompatibel sind und die elastische Energie an der Grenzfläche muss minimal sein. Um das zu gewährleisten, wird die Anpassung des verzwilligten Martensits an den Austenit durch eine Rotation als Folge der Gitterdehnung beschrieben. In der Theorie wird dies durch eine 3×3 Transformationsmatrix $T = QU$ ausgedrückt, wobei \mathbf{Q} die Rotation und \mathbf{U} die Dehnung der Einheitszelle beschreibt. Eine skalare Multiplikation von \mathbf{T} mit dem Gittervektor des Austenits \vec{a}_i ergibt den dazugehörigen martensitischen Varianten \vec{v}_i .

$$\vec{v}_i = T\vec{a}_i = QU\vec{a}_i \quad (\text{C.1})$$

Bei der Umwandlung von einer kubisch Struktur zu einer tetragonalen Struktur sind folgende symmetrische Matrices gegeben:¹²⁹

$$U_1 = \begin{pmatrix} \frac{c_m}{a_p} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{a_m}{a_p} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{a_m}{a_p} \end{pmatrix} \quad (\text{C.2})$$

und

$$U_2 = \begin{pmatrix} \frac{a_m}{a_p} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{c_m}{a_p} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{a_m}{a_p} \end{pmatrix} \quad (C.3)$$

c_m und a_m sind die Gitterkonstanten des Martensits und a_p die des Austenits. U_1 und U_2 entsprechen den zwei Martensitvarianten in der Schichtebene (c_m ungefähr parallel zu den Substrat Kanten). In den hier gezeigten Experimenten werden nur diese beiden Varianten beobachtet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die anderen Varianten mit der c_{tfz} -Achse senkrecht zur Schichtebene nicht in den simulierten Polfiguren eingezeichnet.

Die Voraussetzung der elastischen Kompatibilität ist erfüllt, wenn \mathbf{T} - und damit auch \mathbf{U} - einen mittleren Eigenwert von eins haben, d. h. das Gitter bleibt in der Richtung des dazugehörigen Eigenvektors unverzerrt. Für den Fall von konstanten Volumen beträgt der der Eigenwert von U_1 und U_2 nicht eins. Aus diesem Grund kann keiner der Varianten an einer Martensit-Austenit Grenzfläche sich selbst abbilden. Stattdessen werden Zwillingsgrenzen eingebaut, die eine Austenit-Martensit Grenzfläche aus verschiedenen Martensitvarianten bilden, die im Mittel kompatibel zu der Grenzfläche sind. Diese Varianten sind zueinander wie durch folgenden Zwillingsbedingungen verbunden:

$$QU_2 - U_1 = \vec{a} \otimes \vec{n} \quad (C.4)$$

Ein Variant (U_2) wird unter Verwendung der Matrix Q rotiert um einen spannungsfreie Zwillingsgrenze mit einem anderen Varianten (U_1) bilden zu können. Die Zwillingsgrenze wird mit dem Vektor der Scherung \vec{a} und der Normalen der Zwillingssebene \vec{n} definiert.

Die Bedingung einer spannungsfreien Habitebene

$$Q'(\lambda QU_2 + (1 - \lambda)U_1) = I + \vec{b} \otimes \vec{m} \quad (C.5)$$

führt den Volumenanteil der Varianten λ ein und rotiert die komplette verzwillingte Struktur mit der Rotationsmatrix Q' . Die Habitebene ist mit dem Schervektor der Habitebene \vec{b} und der Normalen der Habitebene \vec{m} definiert. Da Verzwilligung und Bildung der Habitebene gleichzeitig ablaufen, ist es anschaulicher beide Gleichungen mit $Q = Q_2^{-1}Q_1$ und $Q' = Q_2$ neu zu definieren und folgenden Ausdruck zu bekommen (mit \mathbf{I} für die Einheitsmatrix):

$$Q_2^{-1}Q_1U_2 - U_1 = \vec{a} \otimes \vec{n} \quad (C.6)$$

für die Verzwillingung und:

$$\lambda Q_1 U_2 + (1 - \lambda) Q_2 U_1 = I + \vec{b} \otimes \vec{m} \quad (\text{C.7})$$

für die Habitebene.

Um die Orientierungen aller Martensitvarianten zu bekommen, die diese Bedingungen erfüllen, müssen die Gleichungen C.6 und C.7 für die Rotationen (Q_1 und Q_2) gelöst werden. Die Parameter λ und die Vektoren, \vec{a} , \vec{n} , \vec{b} und \vec{m} ergeben sich auch aus der Lösung. Die Lösung ist bei Bhattacharya¹²⁹ in Detail beschrieben,

Da die Zwillingsbedingung zwei Lösungen und die Bedingung für die Habitebene vier Lösungen je Zwilling ergibt, existieren unter der Annahme mit c_{tfz} in der Schichtebene acht Lösungen. Jede Lösung beinhaltet zwei Martensitvarianten, die durch ihre Gittervektoren bestimmt werden. Die dazugehörigen Reflexe einer Ebene (hkl) werden in Bezug auf das Referenzsystem (hier MgO-Substrat) mit der Gleichung C.1 berechnet. Bei der hier vorgestellten Rechnung, sind nur die Matrizes U_1 und U_2 , und dementsprechend die Gitterparameter des Austenits und Martensits, nötig.

D Anhang Kapitel 6

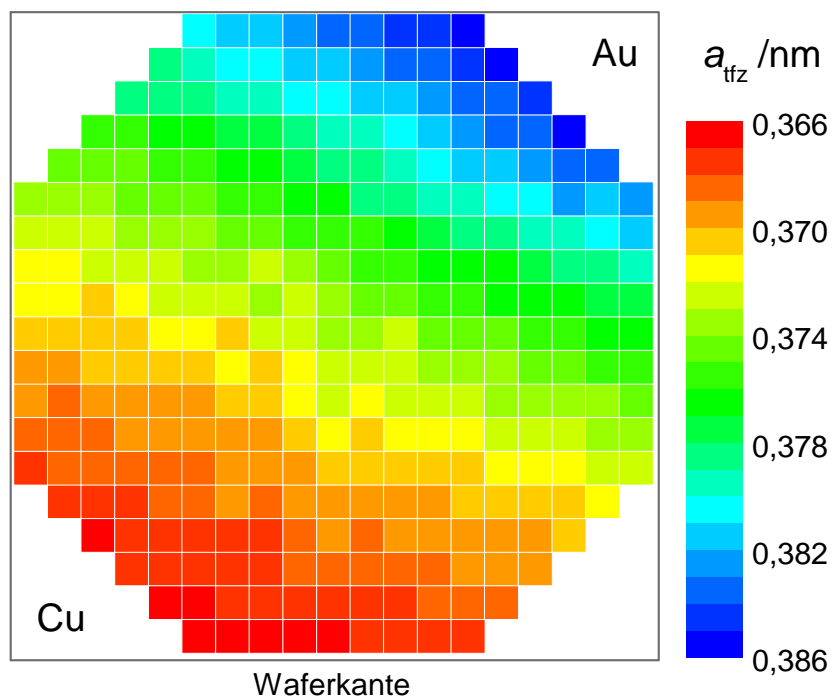


Abbildung D.1: Die gemessenen Gitterparameter a_{tfz} der ungeordneten Cu-Au-Schichten auf dem gesamten 102 mm Si-Wafer.

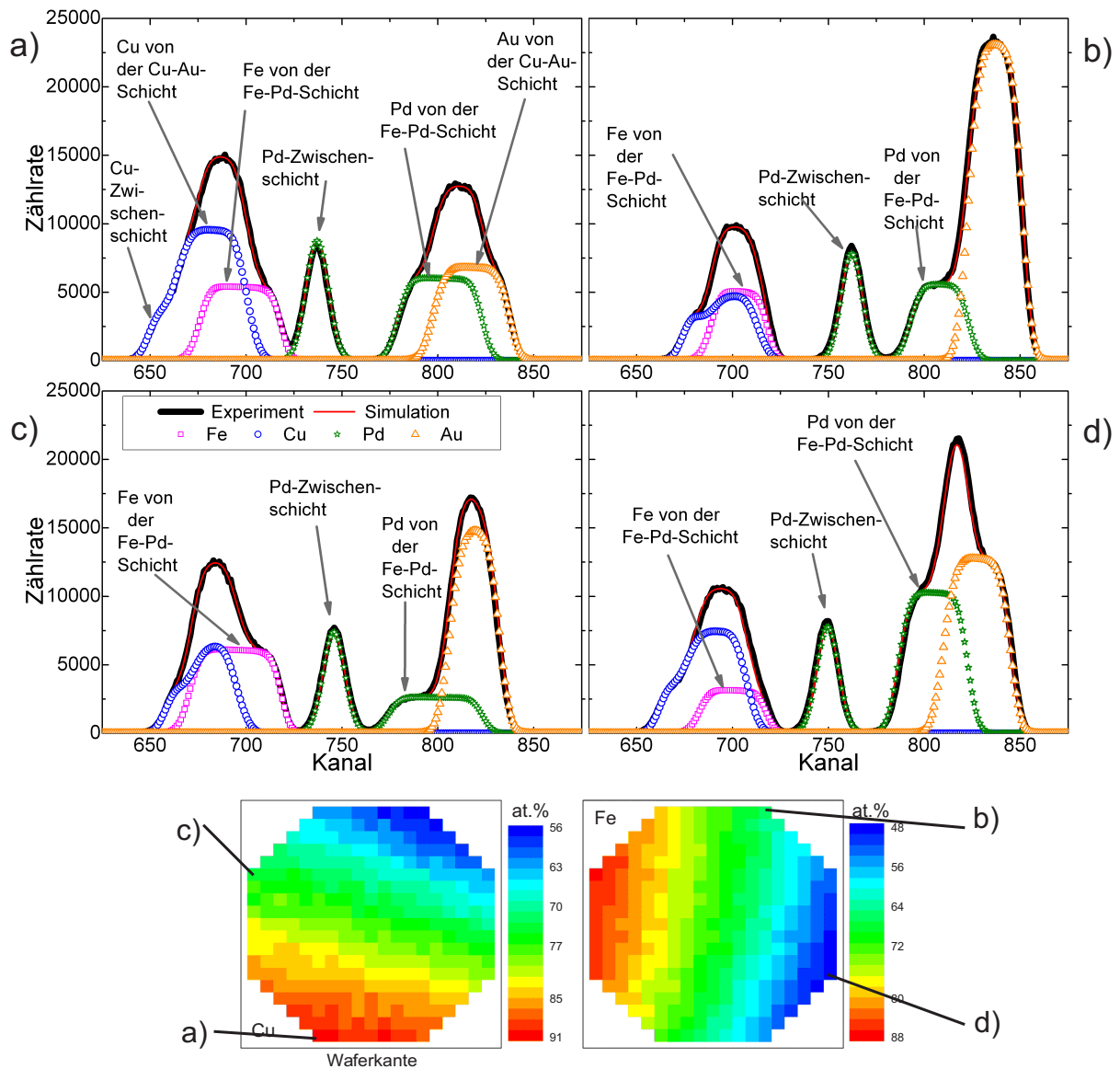


Abbildung D.2: Vergleich der RRS-Spektra für vier verschiedene Positionen auf dem Wafer. Die gemessenen Spektren (schwarz) sind simulierten Spektren gegenübergestellt (rot). Die Intensitäten der Elemente sind farbkodiert dargestellt. Die Kanäle sind proportional zur Energie der rückgestreuten Ionen.

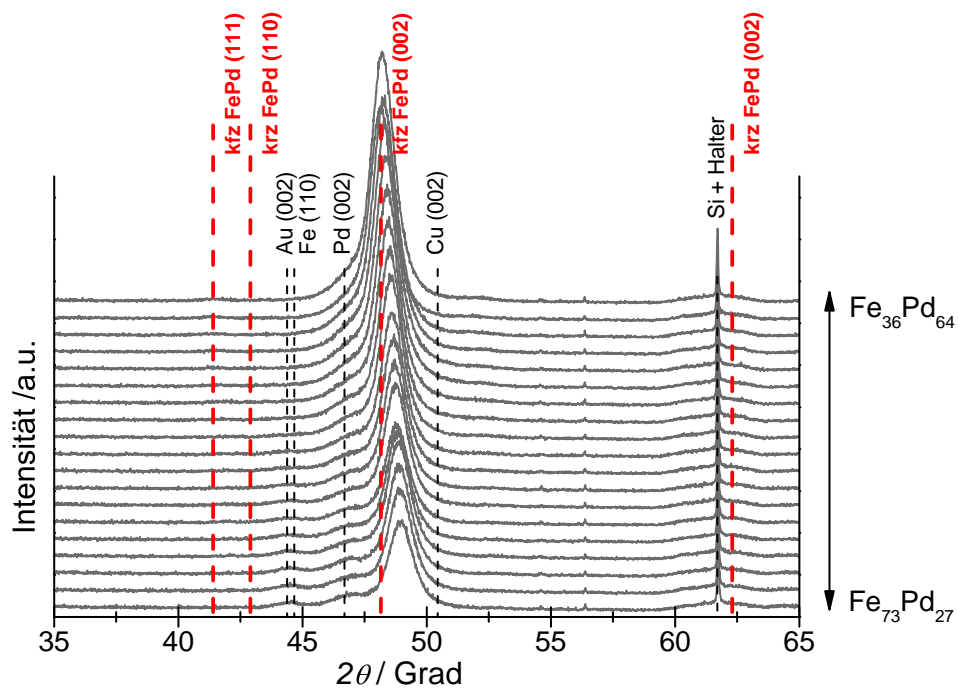


Abbildung D.3: Röntgendiffraktogramme (Cu-K α -Strahlung) entlang des Fe-Pd Gradienten für eine konstante Cu-Au-Zusammensetzung. Die Reflexpositionen der Elemente und einige charakteristische für ungeordnetes Fe₇₀Pd₃₀ sind durch Linien gekennzeichnet. Für alle Zusammensetzungen ist der {002} der Pd-Zwischenschicht schwach zu sehen. Über 70 at.%Fe wird ein schwacher {110}-Reflex beobachtet

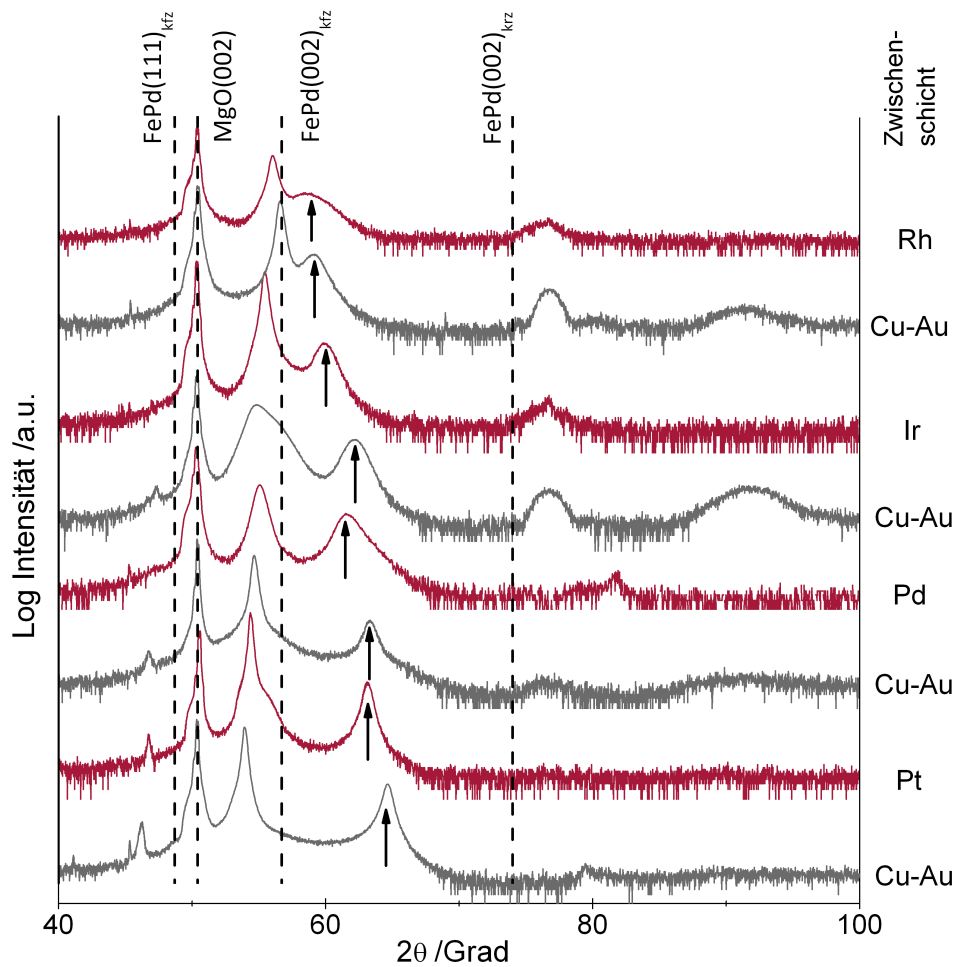


Abbildung D.4: Verschiedene Zusammensetzungen Cu-Au auf MgO im Vergleich dazu $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ -Schichten auf Reinelementen. Der (002)-Reflex von $\text{Fe}_{70}\text{Pd}_{30}$ ist durch einen Pfeil gekennzeichnet.